BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †
PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

ZWÖLFTER BAND

ISOCYCLISCHE REIHE

MONOAMINE



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1929

Mitarbeiter:

Günther Ammerlahn
Gregor Brillant
Georg Cohn
Gustav Haas
Fritz Höhn
Konrad Ilberg
Kornelia Lobia
Elisabeth Materne
Karl Ott
Otto Sachtleben
Marie Stojanová

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.
(Fortsetzung.)

IX. Amine.

Verzeichnis der Abkürznngen für Literatur-Qnellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
Crells Annalen	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen von LORENZ CRELL	
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. 1. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	46, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. 1. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
Atm.	= Atmosphäre
B.	= Bildung
bezw.	= beziehungsweise
D	= Dichte
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
Einw.	= Einwirkung
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminal-
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
L.-R.-Bezf.	= Bezifferung der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER[1])
L.-R.-Name	= Systematischer Name der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER[2])

m-	= meta-
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
%	= Prozent
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
s.	= siehe
S.	= Seite
sek.	= sekundär
s. o.	= siehe oben
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
s. u.	= siehe unten
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer[3])
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wässerig
Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 4.
[2]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 11.
[3]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

ZWEITE ABTEILUNG.

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

IX. Amine.

Nomenklatur. Die in Bd. IV, S. 28—29 dargelegten Grundsätze für die Benennung der acyclischen Amine und ihrer Derivate lassen sich unter Berücksichtigung der in Bd. V, S. 3—14 erläuterten Benennung der cyclischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Radikale auch auf die isocyclischen Amine anwenden. Die für primäre Amine sich ergebenden Namen seien durch folgende Beispiele erläutert:

$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH \cdot NH_2$: Aminocyclopropan, Cyclopropylamin;

$\begin{matrix} H_2C - CH(CH_3) \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot NH_2$: 2-Amino-1-methyl-cyclopentan, 2-Methyl-cyclopentylamin;

$CH_3 \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 - CH(NH_2) \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$: 3-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan, 3-Amino-p-menthan, Hexahydrothymylamin, Menthylamin;

$\begin{matrix} H_2C - CH = CH \\ H_2C - CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot NH_2$: 3-Amino-cyclohepten-(1), [Cyclohepten-(2)-yl]-amin;

$\begin{matrix} H_2C - C(CH_3) - CH \cdot NH_2 \\ | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C - CH - CH_2 \end{matrix}$: 2-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 2-Amino-camphan, Bornylamin;

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Formelbild: CH_3 und NH_2 am Benzolring) : 3-Amino-1-methyl-benzol, 3-Amino-toluol, m-Tolylamin;

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$: 1[1]-Amino-1-methyl-benzol, ω-Amino-toluol, Benzylamin;

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ / NH_2 (Formelbild: am Benzolring) : 2-Amino-1-propyl-benzol, α-[2-Amino-phenyl]-propan;

$C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$: 1[1]-Amino-1-propyl-benzol, α-Amino-α-phenyl-propan, [Äthyl-phenyl-carbin]-amin, α-Phenyl-propylamin;

$(CH_3)_2CH-C_6H_4-CH_2\cdot NH_2$: 1[1]-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 1[1]-Amino-p-cymol, 4-Isopropyl-benzylamin, Cuminylamin;

$H_2N-C_6H_4-NH_2$: 1.4-Diamino-benzol, p-Phenylendiamin;

CH_3, NH_2, $-NH_2$ (Benzolring) : 2.3-Diamino-1-methyl-benzol, 2.3-Diamino-toluol, 3-Methyl-o-phenylendiamin, vic.-o-Toluylendiamin;

$H_2N-C_6H_4-CH_2\cdot NH_2$: 4.1[1]-Diamino-1-methyl-benzol, 4.1[1]-Diamino-toluol, 4-Amino-benzylamin;

$CH_2\cdot NH_2$, $-CH_2\cdot NH_2$ (Benzolring) : 1[1].2[1]-Diamino-1.2-dimethyl-benzol, $\omega.\omega'$-Diamino-o-xylol, o-Xylylendiamin;

NH_2, $-NH_2$, NH_2 (Benzolring) : 1.3.5-Triamino-benzol;

$C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_5$: α-Amino-diphenylmethan, α-Amino-ditan, [Diphenylcarbin]-amin, Benzhydrylamin;

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_5$: α-Amino-dibenzyl, α-Amino-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan, [Phenyl-benzyl-carbin]-amin, $\alpha.\beta$-Diphenyl-äthylamin;

NH_2, NH_2; $C_6H_4-CH_2\cdot CH_2-C_6H_4$: 2.2'-Diamino-dibenzyl, $\alpha.\beta$-Bis-[2-amino-phenyl]-äthan;

$C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_5$: $\alpha.\alpha'$-Diamino-dibenzyl, $\alpha.\beta$-Diamino-$\alpha.\beta$-diphenyl-äthan, $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-äthylendiamin;

$H_2N-C_6H_4-CH(C_6H_5)-C_6H_4-NH_2$: 4.4'-Diamino-triphenylmethan, 4.4'-Diamino-tritan;

NH_2 (Naphthalinring) : 1-Amino-naphthalin, Naphthylamin-(1), α-Naphthylamin;

NH_2, $-NH_2$ (Naphthalinring) : 1.2-Diamino-naphthalin, Naphthylendiamin-(1.2).

Zu diesen rationellen Namen treten für viel bearbeitete Amine Trivialnamen; die bekanntesten sind:

$C_6H_5\cdot NH_2$: Anilin;
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$: o-, m-, p-Toluidin;
$(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$: Xylidine, z. B. $CH_3-C_6H_3(CH_3)-NH_2$: asymm. m-Xylidin;
CH_3, $CH_3-C_6H_2-NH_2$, CH_3 : Pseudocumidin;

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (2,4'-Stellung, Strukturformel) : Diphenylin;

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (4,4'-Stellung, Strukturformel) : Benzidin;

$H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$: Tolidine, z. B. $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ (Strukturformel) : o-Tolidin.

Diese können vielfach als Ausgangspunkte für halbrationelle Namen dienen, z. B.:

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$: Methylanilin;

$C_6H_5 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$: Benzalanilin, Benzaldehyd-anil;

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$: Essigsäure-anilid, Acetanilid;

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$: Oxalsäure-monoanilid, Oxanilsäure;

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$: Oxalsäure-dianilid, Oxanilid;

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$: Anilino-essigsäure;

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ am Ring, NH_2 (Strukturformel) : 2-Propyl-anilin;

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ (Strukturformel) : 2-Methyl-benzidin.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n+1}N$.

1. Aminocyclopropan, Cyclopropylamin $C_3H_7N = \frac{H_2C}{H_2C}\!\!>\!CH \cdot NH_2$. *B.* Man gibt zu dem Amid der Cyclopropancarbonsäure (Bd. IX, S. 4) Brom und dann ca. 10%ige Kalilauge im Überschuß und destilliert mit Wasserdampf (Kishner, Ж. 37, 308; *C.* **1905** I, 1704; vgl. K., Ж. **33**, 377; *C.* **1901** II, 579). — Kp_{750}: 49,5—50°; D_0^{0}: 0,8131 (K., Ж. **37**, 309); D_4^{20}: 0,8240; D_{20}^{20}: 0,8254 (K., Ж. **33**, 382). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar (K., Ж. **37**, 310). n_D^{20}: 1,421 (K., Ж. **33**, 382). — Wird von wäßr. Chromsäurelösung zu Äthylen und Kohlensäure oxydiert (K., Ж. **37**, 314). Beim Behandeln mit Natriumnitrit oder Silbernitrit entsteht Allylalkohol (K., Ж. **37**, 316). — $C_3H_7N + HCl$. Tafeln. F: 100—101° (K., Ж. **33**, 381). — $C_3H_7N + HBr$. Nadeln. F: 153,4—155°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (K., Ж. **37**, 311). — $C_3H_7N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Quadratische Täfelchen. Leicht löslich in Wasser; zersetzlich (K., Ж. **37**, 311). — $2\,C_3H_7N + 2\,HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser) (K., Ж. **33**, 382).

Benzamino-cyclopropan, N-Cyclopropyl-benzamid $C_{10}H_{11}ON = C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclopropylamin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (K., Ж. **37**, 311; *C.* **1905** I, 1704). — Nadeln. F: 98,5°.

[Dibenzolsulfonyl-amino]-cyclopropan $C_{15}H_{15}O_4NS_2 = C_3H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Cyclopropylamin, Benzolsulfonsäurechlorid und Natronlauge (K., Ж. **37**, 311; *C.* **1905** I, 1704). — Nadeln. F: 119,5—120°.

2. Amine C_4H_9N.

1. ***Aminocyclobutan, Cyclobutylamin*** $C_4H_9N = H_2C<{CH_2 \atop CH_2}>CH\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen von 5 g Cyclobutancarbonsäureamid (Bd. IX, S. 5) mit 8 g Brom und dann mit überschüssiger $10^0/_0$iger Kalilauge (FREUND, GUDEMAN, *B.* **21**, 2695; PERKIN, *Soc.* **85**, 959). Aus Cyclobutylcarbamidsäure-methylester (s. u.) durch Destillation mit frisch gelöschtem Kalk (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 4746). — Flüssigkeit von stechendem Geruch (P.). Kp: 82° (P.); Kp_{752}: 81,5°; D_4^{20}: 0,8328; n_D^{17}: 1,4363 (Z., GUTT). — Absorbiert CO_2 aus der Luft (P.). Das primäre Cyclobutylaminphosphat gibt beim Erhitzen Butadien-(1.3) (Bd. 1, S. 249) (WILLSTÄTTER, BRUCE, *B.* **40**, 3986). Salzsaures Cyclobutylamin gibt in wäßr. Lösung mit Silbernitrit (DEMJANOW, *B.* **40**, 4962; DEM., DOJARENKO, *B.* **41**, 44; vgl. P.) oder mit Kaliumnitrit und Salzsäure (Z., GUTT) Cyclobutanol (Bd. VI, S. 4) und Cyclopropylcarbinol (Bd. VI, S. 4). Bei der Methylierung des Cyclobutylamins in methylalkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Methyljodid und Kali zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade entsteht Trimethylcyclobutylammoniumjodid (s. u.) (W., v. SCHMAEDEL, *B.* **38**, 1994).
$C_4H_9N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (P.). — $C_4H_9N + H_3PO_4$. Prismen (aus Wasser durch Alkohol). F: 177—179° (W., B.). — $2C_4H_9N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Tiefgelbe Oktaeder (aus Wasser); wird bei 210—215° ganz schwarz; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (P.).

Dimethylamino-cyclobutan, Dimethylcyclobutylamin $C_6H_{13}N = C_4H_7\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von Trimethylcyclobutylammoniumhydroxyd, neben Cyclobuten und Trimethylamin (WILLSTÄTTER, v. SCHMAEDEL, *B.* **38**, 1995). — Öl. Kp: 97—98° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in warmem Wasser. — Chloroplatinat. Prismen. Sehr leicht löslich.

Trimethylcyclobutylammoniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = C_4H_7\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Behandeln von Cyclobutylamin in Methylalkohol mit einem Überschuß von Methyljodid und Kali zuerst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade (WILLSTÄTTER, v. SCHMAEDEL, *B.* **38**, 1994). — Bei der Destillation einer konz. wäßr. Lösung der Ammoniumbase wurden erhalten Cyclobuten, Trimethylamin, Dimethylamino-cyclobutan und Butadien-(1.3). — Jodid $C_7H_{16}N\cdot I$. Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 256—257°; schwer löslich in Chloroform, leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, etwas schwerer in Äthylalkohol.

Cyclobutylcarbamidsäure-methylester, Cyclobutylurethylan $C_6H_{11}O_2N = C_4H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclobutancarbonsäureamid (Bd. IX, S. 5) in Methylalkohol mit Natriummethylat und Brom (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 4745). — F: 19°. Kp_{12}: 95—96°. D_4^{20}: 1,0593. — Bei der Destillation mit frisch gelöschtem Kalk entsteht Cyclobutylamin.

2. ***1¹-Amino-1-methyl-cyclopropan, [Cyclopropylmethyl]-amin*** $C_4H_9N = {H_2C \atop H_2C}>CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Cyclopropancarbonsäurenitril (Bd. IX, S. 4) in wasserfreiem Alkohol mit Natrium (HENRY, *R.* **20**, 256; *C.* **1901** I, 1357; DALLE, *R.* **21**, 127; *C.* **1902** I, 913). — Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch und kaustischem Geschmack; Kp_{758}: 86° (korr.); D^{18}: 0,8114; löslich in Wasser, Alkohol und Äther; n_D^{18}: 1,4251 (DA.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,4\times 10^{-4}$ (DA.). — Wird aus der wäßr. Lösung durch Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxyd als öliges Hydrat ausgeschieden (DA.). Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit oder besser mit Silbernitrit ein Gemisch von Cyclopropylcarbinol (Bd. VI, S. 4) und Cyclobutanol (Bd. VI, S. 4) (DEMJANOW, Ж. **35**, 378; *C.* **1903** II, 489; *B.* **40**, 4394; Ж. **39**, 1077; *C.* **1908** I, 818; vgl. DA.). — $C_4H_9N + HCl$. Sehr hygroskopisch; löslich in Wasser und Alkohol (DA.). — $2C_4H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Kaum löslich in kaltem, schwer in warmem Wasser (DA.).

3. Amine $C_5H_{11}N$.

1. ***Aminocyclopentan, Cyclopentylamin*** $C_5H_{11}N = {H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot NH_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 22 g Cyclopentanoxim (Bd. VII, S. 7) in 400 g absol. Alkohol rasch mit 25 g Natrium, so daß die Flüssigkeit stets in geringem Sieden bleibt (WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* **275**, 325). — Stark fischartig ammoniakalisch riechende Flüssigkeit; Kp: 106—108° (korr.); mischbar mit Wasser (W., H.). — $C_5H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus absol.-alkoh. Lösung) oder Blättchen (aus Alkohol durch Äther) (W., H.). Ist nicht hygroskopisch (MUGDAN, *A.* **298**, 140). — $2C_5H_{11}N + H_2SO_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blätter (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W., H.). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (W., H.).

Dimethylamino-cyclopentan, Dimethylcyclopentylamin $C_7H_{15}N = C_5H_9 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Methylierung des Aminocyclopentans bis zum quartären Jodid, Umsetzung desselben mit AgCl und Destillation des Chlorids (MUGDAN, *A.* **298**, 139). — Trimethylaminähnlich riechende Base. Kp: 133,5—135° (korr.). Wenig löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Blättchen (aus Aceton). Absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur HCl, indem es zerfließt.

Benzamino-cyclopentan, N-Cyclopentyl-benzamid $C_{12}H_{15}ON = C_5H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Aminocyclopentan (S. 4) und Benzoylchlorid (MARKOWNIKOW, KASCHIRIN, *B.* **30**, 975). — Quadratische Täfelchen (aus Alkohol). F: 157,5—158,5°.

2. ***1¹-Amino-1-methyl-cyclobutan, [Cyclobutylmethyl]-amin*** $C_5H_{11}N = H_2C{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Behandlung einer Lösung von 4 g Cyclobutancarbonsäurenitril (Bd. IX, S. 5) mit 8 g Natrium in 30—40 ccm absol. Alkohol (FREUND, GUDEMAN, *B.* **21**, 2697). — Öl. Kp_{753}: 110° (DEMJANOW, LUSCHNIKOW, Ж. **35**, 28; *C.* **1909** I, 828). Zieht CO_2 an (F., G.). — Wenn man das Hydrochlorid mit $AgNO_2$ zum Nitrit umsetzt und die Lösung des Nitrits erhitzt, so entsteht ein Gemenge von Cyclopentanol (Bd. VI, S. 5), Cyclobutylcarbinol (Bd. VI, S. 5), Cyclopenten (Bd. V, S. 61) und Methylencyclobutan (Bd. V, S. 62) (D., L.). — $C_5H_{11}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 234—236° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (F., G.). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (F., G.).

[Cyclobutylmethyl]-harnstoff $C_6H_{12}ON_2 = C_4H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen des salzsauren 1¹-Amino-1-methyl-cyclobutans mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (F., G., *B.* **21**, 2698). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 116°. Etwas löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

[Cyclobutylmethyl]-thioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = C_4H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Bei 12-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 1 g salzsaurem 1¹-Amino-1-methyl-cyclobutan mit 1,5 g Ammoniumrhodanid (F., G., *B.* **21**, 2699). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 67—68°.

3. ***1¹-Amino-1-äthyl-cyclopropan, [Methyl-cyclopropyl-carbin]-amin, α-Cyclopropyl-äthylamin*** $C_5H_{11}N = {}^{H_2C}_{H_2C}{>}CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ [1]. Kp_{730}: 93—94°; Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 830,2 Cal., bei konstantem Druck: 831,5 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 717, 722; *C.* **1902** I, 161).

4. Amine $C_6H_{13}N$.

1. ***Aminocyclohexan, Cyclohexylamin, Hexahydroanilin*** $C_6H_{13}N = H_2C{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Nitrocyclohexan (Bd. V, S. 26) mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 22; Ж. **30**, 168; *C.* **1899** II, 578). Durch Reduktion einer Lösung von 5 g Cyclohexanoxim (Bd. VII, S. 10) in 200 g absol. Alkohol mit 25 g Natrium (BAEYER, *A.* **278**, 103). Neben Dicyclohexylamin (S. 6) und Cyclohexylanilin (Syst. No. 1601), aus Anilin beim Überleiten mit überschüssigem Wasserstoff über 190° heißes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 457) oder beim Erhitzen mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd auf 220—230° unter 115—120 Atm. (IPATJEW, *B.* **41**, 991; Ж. **40**, 492; *C.* **1908** II, 1098). Bei der Reduktion des Lactams der ε-Aminocapronsäure $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix}{>}NH$ (Syst. No. 3179) mittels Natriums in amylalkoh. Lösung, neben anderen Produkten (WALLACH, *A.* **343**, 46; vgl. W., *A.* **324**, 292). — Besitzt einen an Ammoniak (MA., *A.* **302**, 23; Ж. **30**, 168; *C.* **1899** II, 578), an Coniin (BAE.) erinnernden Geruch. Kp_{717}: 130—131° (BAE.); Kp_{760}: 134° (korr.) (SA., SE.), 133,5—134° (MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1536); Kp: 135—138° (W., *A.* **343**, 46). D_0^0: 0,87 (SA., SE.), 0,88216; D_0^{20}: 0,86478 (MA., *A.* **302**, 23; Ж. **30**, 168; *C.* **1899** II, 578), D_4^{20}: 0,8191 (KONOWALOW, Ж. **27**, 420); D^{20}: 0,8648 (ME.); D^{24}: 0,863 (W., *A.* **343**, 46). n_D^{20}: 1,43176 (K.); n_D^{24}: 1,4575 (W., *A.* **343**, 46). Zieht begierig CO_2 an (BAE.; SA., SE.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96)

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DEMJANOW, PINEGIN (Ж. **46**, 58; *C.* **1914** I, 1999).

im geschlossenen Rohr auf 200° Methylcyclopentan (Bd. V, S. 27) (MA., *B.* **30**, 1225; Ж. **31**, 218; *C.* **1899** I, 1211; *A.* **307**, 339). Beim Behandeln des salzsauren Cyclohexylamins mit Natriumnitrit wird Cyclohexanol (Bd. VI, S. 5) erhalten (MA., *A.* **302**, 20; Ж. **30**, 167; *C.* **1998** II, 578). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Allylbromid in Benzol bei 100°: MENSCHUTKIN, *Soc.* **33**, 1535. Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf ein Gemisch von salzsaurem Cyclohexylamin und 40%iger Formaldehydlösung in wäßr. Äther unter Eiskühlung entsteht Cyclohexylaminoacetonitril (S. 7) (ZELINSKY, ARZYBASCHEW, *B.* **40**, 3053). — $C_6H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser oder aus absol. Alkohol + Äther). F: 203—204° (W., *A.* **343**, 46), 204° (BAE.), 206° (SA., SE.), 206—207,5° (MA., *A.* **302**, 23). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther (SA., SE.). — $C_6H_{13}N + HBr$. Prismen. Löslich in Wasser (MA., *A.* **302**, 25). — $C_6H_{13}N + HI$. Nadeln (aus wäßr. Lösung). In Alkohol leicht löslich (MA., *A.* **302**, 26). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Wird beim Stehen im Exsiccator (BAE.) sowie beim Erhitzen auf 100° (MA., *A.* **302**, 24) bezw. 120° (BAE.) wasserfrei. Beginnt bei 185° zu sintern und schmilzt bei 190—191° unter Bräunung; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (MA., *A.* **302**, 24). — $C_6H_{13}N + HCl + AuBr_3 + aq$. Hochrote viereckige Tafeln. Verliert das Krystallwasser unter Schmelzen bei 120° (MA., *A.* **302**, 25). — $C_6H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln oder Tafeln (MA., *A.* **302**, 24). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen und Nadeln (aus Wasser), fast farblose Nadeln (aus absol. Alkohol durch Äther). Leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, unlöslich in Äther (MA., *A.* **302**, 24). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtBr_4$. Rote Nadeln (MA., *A.* **302**, 25).

Methylamino-cyclohexan, Methylcyclohexylamin $C_7H_{15}N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Überleiten von Methylanilin und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 160—180° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **139**, 1258). — Flüssigkeit. Riecht stark nach Methylamin. Siedet gegen 145°.

Dimethylamino-cyclohexan, Dimethylcyclohexylamin $C_8H_{17}N = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Überleiten von Dimethylanilin und Wasserstoff zwischen 160° und 180° über fein verteiltes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1258), das durch Reduktion von Nickelhydroxyd bei 250—255° erhalten wird (DARZENS, *C. r.* **149**, 1003). — Fischartig riechende Flüssigkeit (SA., SE.). Kp: 159° (D.). — Pikrat. F: 176—177° (D.).

Trimethylcyclohexylammoniumjodid $C_9H_{20}NI = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)_3I$. — F: 260° (WALLACH, *A.* **340**, 46; vgl. W., *A.* **324**, 294).

Äthylamino-cyclohexan, Äthylcyclohexylamin $C_8H_{17}N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Überleiten von Äthylanilin und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel zwischen 160° und 180° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1258). — Fischartig riechende Flüssigkeit. Kp: 164° (korr.). D_0^0: 0,868.

Diäthylamino-cyclohexan, Diäthylcyclohexylamin $C_{10}H_{21}N = C_6H_{11}\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Überleiten von Diäthylanilin und Wasserstoff zwischen 160° und 180° über fein verteiltes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1258), das durch Reduktion von Nickelhydroxyd bei 250—255° erhalten wird (DARZENS, *C. r.* **149**, 1003). — Flüssigkeit. Kp: 191° (D.). D_0^0: 0,872 (SA., SE.). — Pikrat. F: 91—92° (D.).

Dicyclohexylamin $C_{12}H_{23}N = (C_6H_{11})_2NH$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) mit 20 g Ammoniumformiat und 10 ccm Eisessig auf 120—130° (WALLACH, *A.* **343**, 61). Neben Cyclohexylamin (S. 5) und Cyclohexylanilin (Syst. No. 1601) aus Anilin beim Überleiten mit überschüssigem Wasserstoff über 190° heißes Nickel (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 457) oder beim Erhitzen mit Wasserstoff unter 115—120 Atm. Druck auf 220—230° in Gegenwart von Nickeloxyd (IPATJEW, *B.* **41**, 991; Ж. **40**, 492; *C.* **1908** II, 1098). Entsteht ferner neben anderen Produkten beim Überleiten von Diphenylamin (Syst. No. 1601) und Wasserstoff über Nickel bei 190—210° (SA., SE.). Neben einer geringen Menge Cyclohexylanilin bei 36—50-stdg. Erhitzen von 25 g Diphenylamin mit 2 g Nickeloxyd und Wasserstoff unter 125 Atm. Druck bei 225—230° (I.). — Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen zu prismatischen Krystallen[1]), die bei ca. 20° schmelzen (SA., SE.). Kp_{30}: 145° (korr.), Kp_{760}: 250° (geringe Zersetzung) (SA., SE.); Kp: 251—252° (W.), 254—255° (I.); D_0^0: 0,936 (SA., SE.); D^{18}: 0,925 (W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (SA., SE.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: SA., SE. n_D^{18}: 1,4861 (W.). — $C_{12}H_{23}N + HCl$ (SA., SE.; W.).

Acetamino-cyclohexan, N-Cyclohexyl-acetamid $C_8H_{15}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexylamin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **278**, 104; SCHARWIN, *B.* **30**, 2863). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (B.; SCH.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von FOUQUE (*C. r.* **155**, 1062 **183**, 394) nachgewiesen, daß in diesen Krystallen das Hydrat des Dicyclohexylamins $(C_6H_{11})_2NH + H_2O$ (F: 23°) vorliegt.

Propionylamino-cyclohexan, N-Cyclohexyl-propionamid $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Zerlegung des aus Äthyl-cyclohexyl-ketoxim (Bd. VII, S. 27) und PCl_5 entstehenden Chlorids mit Wasser (SCHARWIN, *B.* **30**, 2865). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetaminocyclohexan.

Benzamino-cyclohexan, N-Cyclohexyl-benzamid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclohexylamin, Benzoylchlorid und Alkali (BAEYER, *A.* **279**, 104; MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 27; Ж. **30**, 171; *C.* **1898** II, 579). Bei der Zersetzung des aus syn-Cyclohexyl-phenyl-ketoxim (Bd. VII, S. 378) und PCl_5 entstehenden Chlorids mit Wasser (SCHARWIN, *B.* **30**, 2863). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (BAE.; MASCARELLI, BABINI, *R. A. L.* [5] **18** II, 224), 149° (WALLACH, *A.* **343**, 46). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (MAR.). Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 142 (MAS., BAB.). — Läßt sich nur sehr schwer, am besten durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, in Benzoesäure und Cyclohexylamin spalten (SCH.).

Cyclohexyl-harnstoff $C_7H_{14}ON_2 = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Cyclohexylamin und Kaliumcyanat (WALLACH, *A.* **343**, 46). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 195—196°.

Cyclohexylaminoessigsäure, N-Cyclohexyl-glycin $C_8H_{15}O_2N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit Salzsäure (ZELINSKY, ARZYBASCHEW, *B.* **40**, 3054). — Drusen (aus absol. Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr unter Zersetzung bei 227—228°. — Reduziert bei anhaltendem Kochen gefälltes Silberoxyd. — $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2 + H_2O$. Blaue Körner (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in warmem Wasser. Wird beim Entwässern bei 140° violett.

Nitril $C_8H_{14}N_2 = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid auf ein Gemisch von salzsaurem Cyclohexylamin und 40%iger Formaldehydlösung in wäßr. Äther unter Eiskühlung (Z., A., *B.* **40**, 3053). — $C_8H_{14}N_2 + HCl$. Krystalle (aus 1 Teil Essigester + 2 Teilen absol. Alkohol). Rötet sich zwischen 176° und 193° und schmilzt im geschlossenen Capillarrohr unter Zersetzung bei 193—194°.

N-Nitroso-dicyclohexylamin, Dicyclohexylnitrosamin $C_{12}H_{22}ON_2 = (C_6H_{11})_2N\cdot NO$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 105—106°; etwas löslich in heißem Wasser (WALLACH, *A.* **343**, 63).

Cyclohexylnitrosaminoessigsäure, N-Nitroso-N-cyclohexyl-glycin $C_8H_{14}O_3N_2 = C_6H_{11}\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf Cyclohexylaminoessigsäure in 10%iger Schwefelsäure bei 0° (Z., A., *B.* **40**, 3055). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr unter Zersetzung bei 117,5—118°.

2. ***1-Amino-1-methyl-cyclopentan, 1-Methyl-cyclopentylamin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-Nitro-1-methyl-cyclopentan (Bd. V, S. 28) mit Zinn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, KONOWALOW, *B.* **28**, 1236; M., *A.* **307**, 355; Ж. **31**, 231; *C.* **1899** I, 1212). — Nach Ammoniak riechende Flüssigkeit; Kp_{753}: 114°; D_0^0: 0,8367; D_0^{20}: 0,8197; in Wasser leicht löslich (M.). — Das Hydrochlorid liefert mit Kaliumnitrit 1-Methyl-cyclopentanol-(1) (Bd. VI, S. 8) und 1-Methyl-cyclopenten-(1) (Bd. V, S. 64) (M.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 240° unter teilweisem Sublimieren (M.). — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$ (bei 110°). Helloraugefarbene Nadeln. F: 172° bis 174° (Zers.) (M.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + aq$. Orangerote Krystalle. Beginnt bei 205° sich dunkel zu färben und ist bei 220° vollständig zersetzt; leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (M.).

3. ***2-Amino-1-methyl-cyclopentan, 2-Methyl-cyclopentylamin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(NH_2) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1-methyl-cyclopentan (Bd. V, S. 28) mit Zinn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1224; *A.* **307**, 365; Ж. **31**, 239; *C.* **1899** I, 1213). Aus dem Amid der „Hexanaphthencarbonsäure" (Bd. IX, S. 11) mit Brom und Alkalilauge (M., *B.* **30**, 1224; *A.* **307**, 371; Ж. **31**, 245; *C.* **1899** I, 1213). — Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Kp_{738}: 121—122°; D_0^0: 0,8179; D_0^{20}: 0,8006; ziemlich schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Optisch inaktiv. — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Hellgelbe Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 240°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4. ***3-Amino-1-methyl-cyclopentan, 3-Methyl-cyclopentylamin*** $C_6H_{13}N$ = $H_2N\cdot CH\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2$ >$CH\cdot CH_3$.

a) Präparat von Semmler. *B.* Wurde erhalten durch Reduktion eines Gemisches von α- und β-Oxim des 1-Methyl-cyclopentanons-(3) (Bd. VII, S. 12), gelöst in absol. Alkohol, mit Natrium (SEMMLER, *B.* **25**, 3518). — Kp_{12}: gegen 42°. Zieht CO_2 an. — Bei der Behandlung mit salpetriger Säure entsteht 1-Methyl-cyclopentanol-(3) (Bd. VI, S. 9).

b) Präparat von Markownikow. *B.* Wurde erhalten durch Reduktion eines Präparates des 1-Methyl-cyclopentanoxims-(3) mit dem Schmelzpunkt 81—89° mit Natrium in absol. Alkohol (MARKOWNIKOW, *A.* **307**, 349; Ж. **31**, 226; *C.* **1899** I, 1212). — Wasserhelle, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Kp_{754}: 124°. D_0^0: 0,8594; D_0^{20}: 0,8422; D_{20}^{20}: 0,8429. In Wasser in allen Verhältnissen löslich. — Hydrochlorid. Körnige Masse. Leicht löslich in Wasser. Optisch inaktiv. — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln oder Blätter (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

3-Benzamino-1-methyl-cyclopentan, N-[3-Methyl-cyclopentyl]-benzamid $C_{13}H_{17}ON = CH_3\cdot C_5H_8\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Wurde erhalten aus 3-Methyl-cyclopentylamin durch Benzoylieren (MARKOWNIKOW, *A.* **307**, 351). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—117°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

5. ***1¹-Amino-1-methyl-cyclopentan, [Cyclopentylmethyl]-amin*** $C_6H_{13}N$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ >$CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyclopentylessigsäureamid (Bd. IX, S. 10) durch Einw. von Brom und Alkali (WALLACH, FLEISCHER, *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 305). — Kp: 139—145°; ziemlich löslich in Wasser (W., F.). Zieht sehr schnell CO_2 aus der Luft an (W., F.). — Liefert in essigsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit neben anderen Verbindungen Cyclohexanol (Bd. VI, S. 5) (WALLACH, *C.* **1907** II, 55; *A.* **353**, 325). — Hydrochlorid. Zerfließlich (W., F.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Ziemlich löslich in Wasser (W., F.).

5. Amine $C_7H_{15}N$.

1. ***Aminocycloheptan, Cycloheptylamin, Suberylamin*** $C_7H_{15}N$ = $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ >$CH\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer alkoh. Lösung von Suberoxim (Bd. VII, S. 13) mit Natrium (MARKOWNIKOW, Ж. **25**, 375; *J. pr.* [2] **49**, 423). Aus Cycloheptancarbonsäureamid (Bd. IX, S. 13) und Natriumhypobromitlösung (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 219). — Flüssig. Kp_{751}: 169° (korr.) (M.). Zieht lebhaft CO_2 an (M.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser (M.).

Dimethylamino-cycloheptan, Dimethylcycloheptylamin, Dimethylsuberylamin $C_9H_{19}N = C_7H_{13}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Cyclohepten (Bd. V, S. 65) beim Destillieren einer Lösung von Trimethylcycloheptylammoniumhydroxyd, die man durch Zerlegen von Trimethylcycloheptylammoniumjodid (s. u.) in Wasser mit Ag_2O erhält (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 221). Man führt 5-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Δ^4-des-Methyltropan, S. 34) mittels HCl in das salzsaure Salz des 4-Chlor-1-dimethylamino-cycloheptans (Hydrochlorbase aus Δ^4-des-Methyltropan, S. 9) über, stellt aus dem salzsauren Salz das jodwasserstoffsaure Salz dar und behandelt letzteres in konz. Jodwasserstoffsäure mit Zinkstaub (W., *A.* **317**, 303). — Narkotisch riechendes Öl. Kp: 190° (korr.); D_4^{14}: 0,8680; fast unlöslich in Wasser (W., *A.* **317**, 304). — $C_9H_{19}N + HCl$. Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol + Äther). An der Luft sehr zerfließlich (W., *A.* **317**, 305). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 190—193° unter Zersetzung; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (W., *A.* **317**, 221, 305).

Trimethylcycloheptylammoniumhydroxyd, Trimethylsuberylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = C_7H_{13}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der erschöpfenden Methylierung des Cycloheptylamins mittels CH_3I und methylalkoholischem Kali (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 220). Aus dem Jodid erhält man durch Digerieren seiner wäßr. Lösung mit Ag_2O die freie Base, die beim Einengen ihrer wäßr. Lösung unter Bildung von Cyclohepten (Bd. V, S. 65), Trimethylamin und Dimethylcycloheptylamin (s. o.) zerfällt (W., *A.* **317**, 221, 306). — Jodid $C_{10}H_{22}N\cdot I$. Prismen (aus Aceton). F: 259° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (W., *A.* **317**, 220, 306).

2 oder 3-Chlor-1-dimethylamino-cycloheptan $C_9H_{18}NCl = C_7H_{12}Cl\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 3-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Δ^2-des-Methyltropan, S. 33) in konz. Salzsäure mit HCl und läßt die Lösung einige Tage stehen (WILLSTÄTTER, *A.* **317**,

227). — Süßlich riechendes Öl. — Wird beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht merklich verändert. Wird beim Kochen mit Kalilauge in 3-Dimethylamino-cyclohepten-(1) zurückverwandelt. — $C_9H_{18}NCl + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blätter und Spieße (aus konz. Salzsäure). Schmilzt unscharf bei 94—96°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4-Chlor-1-dimethylamino-cycloheptan $C_9H_{18}NCl = C_7H_{12}Cl \cdot N(CH_3)_2$.

a) trans-Form. *B.* Man lagert Chlorwasserstoff an 4-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Δ^3-des-Methyltropan, S. 34) oder an 5-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Δ^4-des-Methyltropan, S. 34) an und erhitzt das erhaltene Gemenge von cis- und trans-Form auf dem Wasserbade; dabei geht nur die cis-Form in Tropanchlormethylat (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3047) über, von welchem die trans-Form durch Äther getrennt werden kann (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 320, 328, 330). — Öl. Geht erst beim Erhitzen auf 200° in Tropanchlormethylat über. — $2C_9H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt unter Zersetzung scharf bei 183°.

$$\begin{array}{lcr} H_2C\text{—}CH & \text{———} & CH_2 \\ | & N(CH_3)_2Cl & CH_2 \\ H_2C\text{—}CH & \text{———} & CH_2 \end{array}$$

b) Angaben, die sich auf ein Gemenge der cis- und trans-Form beziehen. *B.* des Gemenges s. bei der trans-Form. — Öl von narkotischem, süßlichem Geruch; mischbar mit Äther (W.). — Geht durch Erhitzen auf 100° größtenteils, auf 200° vollständig in Tropanchlormethylat (Syst. No. 3047) über. In bezug auf die Salze ist das Präparat aus Δ^3-des-Methyltropan nicht ganz übereinstimmend mit dem Präparate aus Δ^4-des-Methyltropan, was wohl seinen Grund in verschiedenem Mengenverhältnis der beiden möglichen cis-trans-Isomeren hat.

Salze des Präparates aus Δ^3-des-Methyltropan. $C_9H_{18}NCl + HCl + AuCl_3$. Nadeln mit wechselndem Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. — $2C_9H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Täfelchen. Zersetzungspunkt: 178°.

Salze des Präparates aus Δ^4-des-Methyltropan. Hydrochlorid. In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse. — $2C_9H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Krystallisiert in zwei Formen: in zugespitzten prismatischen Krystallen und annähernd rautenförmigen Täfelchen. Schmilzt bei 168° (unter Gasentwicklung). Ziemlich schwer löslich in kalter, sehr leicht in warmer konz. Salzsäure.

2.3-Dibrom-1-dimethylamino-cycloheptan $C_9H_{17}NBr_2 = C_7H_{11}Br_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Anlagerung von Brom, gelöst in Eisessig, an 3-Dimethylamino-cyclohepten-(1) (Δ^2-des-Methyltropan, S. 33) in wäßriger, mit Bromwasserstoffsäure neutralisierter Lösung (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 228). — Süßlich riechendes Öl. — Bleibt beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur unverändert, zersetzt sich bei höherer Temperatur. — Chloroaurat. Federähnliche Aggregate oder Blättchen (aus Wasser). F: 175—176° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_9H_{17}NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Kugelige oder warzenförmige, aus mikroskopischen Prismen bestehende Aggregate (aus heißem Wasser) oder hellgelbe Nädelchen (aus siedendem Alkohol). F: 174—175° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

2. ***1-Amino-1-methyl-cyclohexan, 1-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N = H_2C{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}C(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Destillation von [1-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylester (s. u.) mit Calciumhydroxyd (GUTT, *B.* **40**, 2070). — F: —96°; Kp: 141° (MARKOWNIKOW, TSCHERDYNZEW, Ж. **32**, 302; *C.* **1900 II**, 630); Kp_{750}: 142° bis 142,5°; D_4^{10}: 0,8652; D_4^{30}: 0,8565; n^{18}: 1,4547 (G.). — Gibt eine Benzoylverbindung, die aus verd. Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 101—101,5° krystallisiert (G.). — Hydrochlorid. F: 256—257° (M., TSCH.). — Sulfat. Tafeln (M., TSCH.). — Oxalat. Blättchen (M., TSCH.). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Schmilzt bei ca. 225° unter Zersetzung (G.). — $C_7H_{15}N + HBr + AuBr_3$. Dunkelbraune Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (M., TSCH.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 260°; ziemlich leicht löslich in Wasser (G.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Ziegelrote Oktaeder und Tetraeder (M., TSCH.).

[1-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylester, [1-Methyl-cyclohexyl]-urethylan $C_9H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Amid der 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 15), Natriummethylat und Brom (GUTT, *B.* **40**, 2069). — F: ca. 33°. Kp_{23}: 124—125°.

3. ***2-Amino-1-methyl-cyclohexan, 2-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-o-toluidin*** $C_7H_{15}N = H_2C{<}{}^{CH_2 \cdot CH(NH_2)}_{CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von [2-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylester (S. 10) mit Calciumhydroxyd (GUTT, *B.* **40**, 2065). — Kp: 149—150° (korr.). D_4^{14}: 0,8611; D_4^{21}: 0,8558. $n^{15,7}$: 1,4575. — Gibt eine

Benzoylverbindung, die aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 146—147° krystallisiert (G.). — Hydrochlorid. Nadeln. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. F: 205—207°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Platten. Zersetzt sich bei ca. 250°. In Alkohol leicht löslich.

[2-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylester, [2-Methyl-cyclohexyl]-urethylan $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure-amid (Bd. IX, S. 16), Natriummethylat und Brom (GUTT, *B.* **40**, 2065). — Schuppen (aus wäßr. Alkohol). F: 76—77°. Kp_{14}: 123°.

4. ***3-Amino-1-methyl-cyclohexan, 3-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-m-toluidin*** $C_7H_{15}N = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(NH_2)\cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. Infolge der Anwesenheit zweier asymm. Kohlenstoffatome sind 2 diastereoisomere Reihen von 3-Methyl-cyclohexylaminen denkbar, jede eine inaktive, eine linksdrehende und eine rechtsdrehende Form umfassend. Die sterischen Beziehungen der im folgenden beschriebenen 3-Methyl-cyclohexylamine (und ihrer Derivate), die möglicherweise zum Teil sterisch uneinheitlich sind, sind nicht aufgeklärt [1]).

Linksdrehendes 3-Methyl-cyclohexylamin von Wallach, *A.* **289**, 340. *B.* Bei der Reduktion des Oxims des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (Bd. VII, S. 16) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **289**, 340; ZELINSKY, Privatmitteil.). Neben dem [3-Methyl-cyclohexyl]-hydrazon des *l*-Methyl-cyclohexanons-(3) (Syst. No. 1942) bei der Reduktion des Azins des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (Bd. VII, S. 16) (KISHNER, Ж. **39**, 1242; *C.* **1908** I, 1177). Bei der Destillation des optisch aktiven [3-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylesters (S. 11) mit gelöschtem Kalk (GUTT, *B.* **40**, 2063). — Kp: 154—155° (K.); Kp_{747}: 150—150,5° (G.); Kp_{758}: 145° (MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1536); Kp_{726}: 148—148,4° (Z.). D_4^{21}: 0,8441; n^{22}: 1,4488 (G.). α: —1,70° (l = 1 dm) (K.); α: —1,66° (l = 1 dm) (Z.). $[\alpha]_D$: —1,90° (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1128,0 Cal., bei konstantem Druck: 1129,9 Cal. (SUBOW, Ж. **39**, 722; *C.* **1902** I, 161). — Liefert mit salpetriger Säure linksdrehendes 1-Methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 12) (G.). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Allylbromid in Benzol bei 100°: M. Geschwindigkeit der Umwandlung von essigsaurem 3-Methyl-cyclohexylamin in (nicht näher beschriebenes) [3-Methyl-cyclohexyl]-acetamid bei der Siedetemperatur des Nitrobenzols: POTOZKI, Ж. **35**, 339; *C.* **1903** II, 339. — $C_7H_{15}N + HCl$ (G.).

Aktives 3-Methyl-cyclohexylamin von Wallach, *A.* **272**, 123; **289**, 341. Ist nach W., *A.* **346**, 260, vielleicht ein Gemisch von Diastereoisomeren. — *B.* Entsteht neben einem Gemisch von diastereoisomeren Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-aminen bei 2-tägigem Kochen von 30 g Pulegon (Bd. VII, S. 81) mit 60 g trocknem Ammoniumformiat; man destilliert das nach dem Erkalten abgeschiedene Öl mit Wasserdampf, kocht den Rückstand zwei Stunden lang mit dem fünffachen Volumen konz. Salzsäure, verjagt die überschüssige Salzsäure, übersättigt mit Kalilauge, destilliert mit Wasserdampf und fraktioniert das Destillat (WALLACH, *A.* **272**, 123; **289**, 341; vgl. W., *A.* **346**, 260, 263). — Kp: 151° (W., *A.* **289**, 341). — $C_7H_{15}N + HCl$. F: 174—176° (W., *A.* **272**, 123). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser (W., *A.* **272**, 123).

Inaktives 3-Methyl-cyclohexylamin von Knoevenagel, Klages. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit 1 Tl. Ammoniumformiat auf 225° (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 101; KN., *A.* **297**, 193 Anm.). — Flüssig. Kp: 152—155° (KN., KL.). Wenig löslich in Wasser (KN., KL.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol (KN., KL.).

Inaktives 3-Methyl-cyclohexylamin von Sabatier, Senderens. *B.* Beim Überleiten von m-Toluidin und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 200°, neben Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin und anderen Produkten (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1259). — Siedet gegen 150°.

3-Amylamino-1-methyl-cyclohexan, Amyl-[3-methyl-cyclohexyl]-amin $C_{12}H_{25}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. Möglicherweise Gemisch von Diastereoisomeren (vgl. WALLACH, *A.* **346**, 260). — *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15) und einer Lösung von Amylamin in wasserfreier Ameisensäure durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 150° (WALLACH, *A.* **343**, 66). — Kp: 234°. — $2C_{12}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$.

Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin $C_{14}H_{27}N = (CH_3\cdot C_6H_{10})_2NH$.

a) Aktive Formen. *B.* Ein Gemisch von diastereoisomeren Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-aminen entsteht neben aktivem 3-Methyl-cyclohexylamin beim Kochen von Pulegon (Bd. VII, S. 81) mit trocknem Ammoniumformiat (WALLACH, *A.* **272**, 122; **289**, 341). Aktive

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wurden von SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1519; SK., *B.* **56**, 1014, die beiden inaktiven diastereoisomeren 3-Methyl-cyclohexylamine beschrieben.

Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amine entstehen vorwiegend aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15) beim Erhitzen mit Ammoniumformiat in Gegenwart von freier Ameisensäure (D: 1,2) oder Essigsäure auf 120—130° (W., *A*. **343**, 64) oder mit ameisensaurem 3-Methyl-cyclohexylamin in Gegenwart von freier Ameisensäure auf 150° (W., *A*. **343**, 66). Das aus dem rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanon-(3) erhaltene Basengemisch läßt sich in zwei diastereoisomere Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amine (α-Form und β-Form) zerlegen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der entsprechenden Formiate in Äther; das Formiat der α-Form ist in Äther schwer löslich, das der β-Form leicht löslich (W., *A*. **346**, 261).

α-Form. Ist in wasserfreiem Zustande flüssig (W., *A*. **346**, 261). Erstarrt beim Behandeln mit Wasser sowie bei längerem Stehen an feuchter Luft zu einem Hydrat, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 46—48° unter Wasserabspaltung schmilzt und sich beim Stehen über H_2SO_4 wieder verflüssigt. — Hydrochlorid. F: 285°. Scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung schneller aus als das Hydrochlorid der β-Form. — Nitrit. Schwer löslich und ziemlich beständig. — Nitrat. Schwer löslich.

β-Form. Flüssig. Kp: 273° (W., *A*. **346**, 261). Gibt im Gegensatz zur α-Form kein Hydrat. — Hydrochlorid. F: 211°. — Nitrat. Schwer löslich.

b) Inaktive Form. *B*. Entsteht neben 3-Methyl-cyclohexylamin beim Überleiten von m-Toluidin mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 200° (SABATIER, SENDERENS, *C. r*. **136**, 1259). — Kp_{20}: 145°.

3-Benzamino-1-methyl-cyclohexan, N-[3-Methyl-cyclohexyl]-benzamid $C_{14}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B*. Aus linksdrehendem 3-Methyl-cyclohexylamin (S. 10) durch Benzoylierung (GUTT, *B*. **40**, 2063). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—163,5° (korr.).

Benzoyl-[bis-(3-methyl-cyclohexyl)-amin], N.N-Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-benzamid $C_{21}H_{31}ON = (CH_3 \cdot C_6H_{10})_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Niedriger schmelzende Form, α-Form. *B*. Aus 2 Mol.-Gew. der α-Form des aktiven Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amins und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in trocknem Äther (WALLACH, *A*. **346**, 263). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 141°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —34,646° (in Äther; p = 6,9).

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B*. Analog der α-Form. — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 151°; $[\alpha]_D^{20}$: —11,877° (in Alkohol; p = 7,854) (W., *A*. **346**, 264).

[3-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylester, [3-Methyl-cyclohexyl]-urethylan $C_9H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Linksdrehende Form. — *B*. Aus dem Amid der rechtsdrehenden Hexahydro-m-toluylsäure (Bd. IX, S. 18) in Methylalkohol, methylalkoholischem Natriummethylat und Brom (GUTT, *B*. **40**, 2062). — F: 60—61°. Kp: ca. 240°; Kp_{12}: 123—123,5°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: —21,48° (in Benzin; 0,745 g in 10 ccm Lösung).

[3-Methyl-cyclohexyl]-harnstoff $C_8H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Präparat von Wallach. *B*. Aus dem Hydrochlorid des linksdrehenden 3-Methyl-cyclohexylamins (S. 10) und Kaliumcyanat (W., *A*. **269**, 340). — Krystalle. F: 178°.

b) Präparat von Knoevenagel, Klages. *B*. Aus dem Hydrochlorid des inakt. 3-Methyl-cyclohexylamin von KNOEVENAGEL, KLAGES (S. 10) und Kaliumcyanat (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A*. **281**, 103; KN., *A*. **297**, 193 Anm.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 176°.

N.N'-Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{28}N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH)_2CS$. *B*. Aus [3-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat und 3-Methyl-cyclohexylamin (v. BRAUN, RUMPF, *B*. **35**, 831). — F: 119°.

[3-Methyl-cyclohexyl]-dithiocarbamidsäure-[4-nitro-benzyl]-ester $C_{15}H_{20}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B*. Aus 3-Methyl-cyclohexylamin, CS_2 und 4-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Lösung (v. BRAUN, *B*. **35**, 3383). — Schmilzt unscharf bei 95°. — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von [3-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat.

[3-Methyl-cyclohexyl]-isothiocyanat, [3-Methyl-cyclohexyl]-senföl $C_8H_{13}NS = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot N:CS$. *B*. Man oxydiert ein Gemenge von linksdrehendem 3-Methyl-cyclohexylamin und CS_2 in eiskaltem Alkohol mit Jod (2 At.-Gew.), setzt zu der so erhaltenen Lösung von (nicht isoliertem) N.N'-Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-thiuramdisulfid $[CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CS \cdot S—]_2$ Natriumäthylat und oxydiert nochmals mit Jod (2 At.-Gew.) (v. BRAUN, RUMPF, *B*. **35**, 829, 831). — Kp_{13}: 115,5°.

N-Nitroso-[bis-(3-methyl-cyclohexyl)-amin], Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-nitrosamin $C_{14}H_{26}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_{10})_2N \cdot NO$.

α-Form. *B*. Aus der aktiven α-Form des Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amins (s. o.) und $NaNO_2$ in wäßr. Lösung unter Erwärmen (WALLACH, *A*. **346**, 264). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 83—84°. $[\alpha]_D^{20}$: —34° (in Äther; p = 11,114).

β-Form. *B*. Analog der α-Form. — Krystallisiert schlecht; schmilzt zwischen 62° und 70°; sehr leicht löslich; ist optisch weniger aktiv als die α-Form (WALLACH, *A*. **346**, 265).

5. ***4-Amino-1-methyl-cyclohexan, 4-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-p-toluidin*** $C_7H_{15}N = H_2N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von [4-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylester mit Calciumhydroxyd (GUTT, *B.* **40**, 2066). — Kp_{743}: 150—150,5°. D_4^8: 0,8573; $D_4^{14,5}$: 0,8518; D_4^{20}: 0,8472. $n^{14,5}$: 1,4535. — Gibt eine Benzoylverbindung, die aus 50%igem Alkohol in Nadeln krystallisiert und bei 180—181° schmilzt. — Hydrochlorid. Schuppen (aus Alkohol + Äther). F: ca. 260°. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. F: 189—190°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei ca. 260°.

[4-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-methylester, [4-Methyl-cyclohexyl]-urethylan $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Amid der festen Hexahydro-p-toluylsäure (Bd. IX, S. 19), Natriummethylat und Brom (GUTT, *B.* **40**, 2066). — Krystalle (aus wäßr. Methylalkohol). F: 76—76,5°. Kp_{21}: 138—139°.

6. ***1¹-Amino-1-methyl-cyclohexan, [Cyclohexylmethyl]-amin, Hexahydrobenzylamin*** $C_7H_{15}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Hexahydrobenzonitril (Bd. IX, S. 9) mit Natrium in alkoh. Lösung (DEMJANOW, Ж. **36**, 168; *C.* **1904** I, 1214). Man läßt auf das Amid der Cyclohexylessigsäure (Bd. IX, S. 14) Brom und 10%ige Kalilauge einwirken und erwärmt die erhaltene Lösung mit 50%iger Kalilauge auf 70° (WALLACH, *A.* **353**, 298). Bei der Destillation von Hexahydrobenzylcarbamidsäure-methylester (s. u.) mit Calciumhydroxyd (GUTT, *B.* **40**, 2068). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp: 162—164° (W., *A.* **353**, 299); Kp: 163,5° (korr.) (G.); Kp_{749}: 163° (korr.); D_0^0: 0,8896; D_0^{20}: 0,8738 (D.); D_4^{14}: 0,8747; D_4^{20}: 0,8702; n^{18}: 1,4646 (G.). Zieht CO_2 an (D.; W., *A.* **353**, 299). — Das salzsaure Salz gibt mit $AgNO_2$ oder KNO_2 in schwach saurer Lösung Cycloheptanol (Bd. VI, S. 10) neben anderen Produkten (D.; W., *A.* **353**, 326; G.). Liefert eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 107—108° (G.). — $C_7H_{15}N + HCl$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 254° zu einer schwarzen Flüssigkeit; leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol (D.). — Pikrat. Gelbe Täfelchen. Schmilzt bei ca. 184—186° (D.). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$ (D.; G.). Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 183° (G.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (D.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (D.). Beginnt bei 238—239° sich zu schwärzen und schmilzt bei 240° unter Aufschäumen (W., *A.* **353**, 299). Zersetzt sich oberhalb 280° (G.).

Trimethyl-hexahydrobenzyl-ammoniumjodid $C_{10}H_{22}NI = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus Hexahydrobenzylamin und CH_3I bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (WALLACH, *A.* **353**, 299). — Krystalle (aus wenig Methylalkohol durch wasserfreien Äther gefällt). F: 225°.

Hexahydrobenzylcarbamidsäure-methylester, Hexahydrobenzylurethylan $C_9H_{17}O_2N = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Amid der Cyclohexylessigsäure (Bd. IX, S. 14) mit Natriummethylat und Brom (GUTT, *B.* **40**, 2068). — F: ca. 35°. Kp_{15}: 140°.

Hexahydrobenzylharnstoff $C_8H_{16}ON_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 170—172° (WALLACH, *A.* **353**, 299).

7. ***Heptanaphthenamin*** $C_7H_{15}N = C_7H_{13}\cdot NH_2$. *B.* Man übergießt 10 g des Amids der „Heptanaphthencarbonsäure" (Bd. IX, S. 22) allmählich mit einer Lösung von 11,4 g Brom in einer Lösung von 3 g NaOH in 200 ccm Wasser (ASCHAN, *B.* **24**, 2715). — Flüssig. Kp: 151° bis 153° (korr.). — $C_7H_{15}N + HCl$. Blätter. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldglänzende Blätter. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

6. Amine $C_8H_{17}N$.

1. ***1¹-Amino-1-methyl-cycloheptan, [Cycloheptylmethyl]-amin, [Suberylmethyl]-amin*** $C_8H_{17}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Suberylessigsäure-amid (Bd. IX, S. 22) durch Einw. von Brom und Kalilauge (WALLACH, *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 302). — Kp: 193—195°; $D^{21,5}$: 0,8840; $n_D^{21,5}$: 1,4719; etwas flüchtig mit Ätherdampf (W., *A.* **353**, 302). Zieht aus der Luft sehr leicht CO_2 an (W., *A.* **353**, 303). — Liefert bei der Umsetzung mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung neben anderen Verbindungen (nicht isoliertes) Cyclooctanol, das bei der Oxydation in Cyclooctanon (Bd. VII, S. 21) übergeht (W., *C.* **1907** II, 55; *A.* **353**, 327). — Hydrochlorid. F: 229—232°; luftbeständig (W., *A.* **353**, 303). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (W., *A.* **353**, 303).

Trimethyl-[cycloheptylmethyl]-ammoniumjodid, Trimethyl-[suberylmethyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{24}NI = C_7H_{13}\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Durch erschöpfende Methylierung des [Suberylmethyl]-amins mit Methyljodid und Natronlauge (W., *A.* **353**, 303). — F: 223°.

[Cycloheptylmethyl]-harnstoff, [Suberylmethyl]-harnstoff $C_9H_{18}ON_2 = C_7H_{13}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [Suberylmethyl]-amins durch Einw. von Kaliumcyanat (W., *C.* **1907 II**, 53; *A.* **353**, 303). — Blättchen (aus Methylalkohol). Erweicht bei 122°, schmilzt bei 127—129°.

2. ***1²-Amino-1-äthyl-cyclohexan, β-Cyclohexyl-äthylamin*** $C_8H_{17}N = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyclohexylessigsäure-nitril (Bd. IX, S. 14) durch Reduktion (WALLACH, *C.* **1907 II**, 53; *A.* **353**, 297). — Kp: 188—189° (W., *A.* **353**, 297). D^{19}: 0,8700; n_D^{19}: 1,4647 (W., *A.* **359**, 312). — Liefert mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung neben geringen Mengen eines bei 132—137° siedenden Kohlenwasserstoffs (Cyclohexyläthylen?) ein Gemisch von Alkoholen, aus dem man bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure Cyclohexylacetaldehyd (Bd. VII, S. 22) und Methyl-cyclohexyl-keton (Bd. VII, S. 22) erhält (W., *A.* **359**, 312). — Hydrochlorid. F: 252—253° (W., *A.* **353**, 297). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 253—254° nach vorhergehender Braunfärbung; etwas löslich in heißem Wasser (W., *A.* **353**, 297).

Trimethyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{24}NI = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus β-Cyclohexyl-äthylamin durch erschöpfende Methylierung mittels CH_3I bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (W., *A.* **353**, 298). — Krystalle (aus Alkohol durch Fällen mit Äther). F: 221—222° (W., *C.* **1907 II**, 53; *A.* **353**, 298).

[β-Cyclohexyl-äthyl]-harnstoff $C_9H_{18}ON_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des β-Cyclohexyl-äthylamins mit Kaliumcyanat (W., *A.* **353**, 298). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 85—86° (W., *C.* **1907 II**, 53; *A.* **353**, 298).

3. ***5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan, 3.5-Dimethyl-cyclohexylamin, Hexahydro-symm.-m-xylidin*** $C_8H_{17}N = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH(NH_2)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Formylderivat bei 5-stdg. Erhitzen von 5 g 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 59) mit 5 g Ammoniumformiat im Druckrohr auf 230—240° (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 123; vgl. KN., *A.* **297**, 193 Anm.). — Öl. Kp: 169—170°; sehr flüchtig (KN., KL.). — $C_8H_{17}N + HCl$. Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Äther). Schmilzt bei 140—150°; sublimiert leicht; zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 160° (KN., KL.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blätter (aus heißem Wasser). Zersetzt sich gegen 260° (KN., KL.). — Das Formylderivat siedet unter 18 mm Druck bei 156—158° (KN., KL.).

[3.5-Dimethyl-cyclohexyl]-harnstoff $C_9H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_9\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Acetat oder Hydrochlorid des 3.5-Dimethyl-cyclohexylamins durch Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 125). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroin, leicht in Alkohol.

4. ***3-Amino-1-methoäthyl-cyclopentan, 3-Methoäthyl-cyclopentylamin, 3-Isopropyl-cyclopentylamin*** $C_8H_{17}N = \begin{matrix}H_2N\cdot HC\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [3-Methoäthyl-cyclopentyl]-carbamidsäure-methylester (s. u.) mit überschüssiger alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 120° (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **146**, 235). — Farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp: 149°. Absorbiert sehr energisch CO_2 aus der Luft. — Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit 1-Methoäthyl-cyclopentanol-(3) (Bd. VI, S. 19).

[3-Methoäthyl-cyclopentyl]-carbamidsäure-methylester, [3-Isopropyl-cyclopentyl]-urethylan $C_{10}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf das Amid der 3-Methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 26) in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriummethylat (BOU., BL., *C. r.* **146**, 235). — Farblose Krystalle. F: 26°. Kp_{17}: 148°. — Liefert mit überschüssiger alkoh. Kalilauge bei 120° 3-Methoäthyl-cyclopentylamin (s. o.).

5. ***3²-Amino-1-methyl-3-äthyl-cyclopentan, β-[3-Methyl-cyclopentyl]-äthylamin*** $C_8H_{17}N = \begin{matrix}H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert das Amid

der Carbonsäure $C_8H_{12}O_2$ (Bd. IX, S. 50), deren Ester durch Behandlung des 1-Methyl-cyclopentanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylesters mit $KHSO_4$ entsteht, mit Natrium und Alkohol (Speranski, Ж. **34**, 26; *C*. **1902** I, 1222). — Oxalat $2C_8H_{17}N+C_2H_2O_4$.

6. ***3-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclopentan, 2.3.3-Trimethyl-cyclopentyl-amin*** $C_8H_{17}N$ = $H_2N\cdot HC\cdot CH(CH_3)$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)_2$. *B*. Beim Erwärmen von 8 g Dihydroiso-lauronolsäureamid (Bd. IX, S. 27) mit der frisch bereiteten Lösung von 8,2 g Brom in 100 ccm 10%iger Natronlauge (Noyes, Harris, *Am*. **18**, 692). — Flüssig. Kp: 156,5°; D^{20}: 0,8431; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (N., H.). — Durch Behandeln des Sulfats mit Natriumnitrit erhält man einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} und (nicht rein isoliertes) 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3), das mit Chromsäuremischung 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 26) liefert (N., H.; vgl. N., *B*. **32**, 2289). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 239° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol (N., H.). — $2C_8H_{17}N+2HCl+PtCl_4$. Hellorange-farbene Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in Wasser (N., H.).

7. Amine $C_9H_{19}N$.

1. ***x^1-Amino-1-methyl-x-äthyl-cyclohexan, Methyl-[a-amino-äthyl]-cyclohexan mit unbekannter Stellung der Seitenketten*** $C_9H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B*. Durch Reduktion des entsprechenden Oxims (Bd. VII, S. 29, unter No. 12) (Zelinsky, Ж. **31**, 403; *Bl*. [3] **22**, 870). — Kp: 181—182° (Z.). Molekulare Verbrennungs-wärme bei konstantem Volumen: 1440,1 Cal. (Subow, Ж. **33**, 718, 722; *C*. **1902** I, 162).

2. ***5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan, Dihydroisophorylamin*** $C_9H_{19}N$ = $H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(NH_2)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B*. Man kocht 10 g Isophoron (Bd. VII, S. 65) 25—30 Stdn. mit 20—25 g trocknem Ammoniumformiat und zersetzt die entstandene Formylverbindung durch Kochen mit konz. Salzsäure (Kerp, Müller, *A*. **299**, 222). — Wasserhelles, stark basisch riechendes Öl. Kp: 183—185°. — Hydrochlorid. Weiße Krystallmasse. Ist bei 250° noch nicht geschmolzen. — Oxalat $2C_9H_{19}N+C_2H_2O_4$. Weiße Blättchen. F: 221,5°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Dihydroisophorylharnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_8\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B*. Aus dem Hydrochlorid des Dihydroisophorylamins (s. o.) mit Kaliumcyanat (Kerp, Müller, *A*. **299**, 223). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—125,5°.

3. ***Sek. Amino-1.2.4-trimethyl-cyclohexan*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_3C_6H_8\cdot NH_2$. Ein-heitlichkeit und Konstitution fraglich.

a) Präparat aus Erdöl-Nononaphthen (Bd. V, S. 42), sek. Aminononon aphthen. *B*. Aus sek. Nitrononaphthen (Bd. V, S. 44) mit Zinn und konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol (Konowalow, Ж. **25**, 409; *B*. **26** Ref., 880). — Flüssig. Kp: 175,5—177,5° (K.). Kp_{754}: 176—178° (Menschutkin, *Soc*. **89**, 1536). D_0^0: 0,8434; D_0^{20}: 0,8273; n_D^{20}: 1,44698 (K.). — Geschwindigkeit der Alkylierung mit Allylbromid: M. — $2C_9H_{19}N+2HCl+PtCl_4$. Hellgelbe Schüppchen (aus Wasser); ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol (K.).

b) Präparat aus dem Kohlenwasserstoff C_9H_{18} aus Steinkohlenteer (Bd. V, S. 43). *B*. Die aus diesem Kohlenwasserstoff erhaltene sek. Nitroverbindung (Bd. V, S. 44) wird mit Zinn und konz. Salzsäure behandelt (Ahrens, v. Moździeński, *Z. Ang*. **21**, 1413). — Kp_{748}: 175—177°. D^{20}: 0,8314. n_D^{20}: 1,445. — $2C_9H_{19}N+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Blättchen und Nadeln (aus Wasser); verkohlt bei 290°. — Oxalat $2C_9H_{19}N+C_2H_2O_4$. Weiße Schuppen; zersetzt sich bei 265°. — Pikrat $C_9H_{19}N+C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 173—174°.

4. ***Tert. Amino-1.2.4-trimethyl-cyclohexan*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_3C_6H_8\cdot NH_2$. Ein-heitlichkeit und Konstitution der Präparate sind fraglich.

a) Präparat aus Erdöl-Nononaphthen (Bd. V, S. 42), tert. Aminononon aphthen. *B*. Aus tert. Nitrononaphthen (Bd. V, S. 44) mit Zinn und Salzsäure oder Zink-staub und Essigsäure (Konowalow, Ж. **25**, 413; *B*. **26** Ref., 880). — Flüssig. Kp_{751}: 173° bis 175°; D_0^0: 0,8485; D_0^{20}: 0,8329 (K.); D_4^{25}: 0,8292 (Menschutkin, *Soc*. **89**, 1536). Schwer löslich in Wasser (K.). n_D^{20}: 1,44658 (K.). — Geschwindigkeit der Alkylierung mit Allylbromid: M. — $C_9H_{19}N+HCl$. Krystalle (aus Petroläther). Schwer löslich in Petroläther (K.). — $2C_9H_{19}N+2HCl+PtCl_4$. Hellorangefarbene Kryställchen. Leicht löslich in heißem Wasser (K.).

b) Präparat aus dem Kohlenwasserstoff C_9H_{18} aus Steinkohlenteer (Bd. V, S. 43) mit benzol-löslichem Pikrat. *B*. Man reduziert das Gemisch von tert. Nitro-1.2.4-trimethyl-cyclohexanen aus Steinkohlenteer (Bd. V, S. 44) mit Zinn und Salzsäure, behandelt das erhaltene Amingemisch mit Pikrinsäure und trennt die Pikrate durch Extrak-tion mit Benzol (Ahrens, v. Moździeński, *Z. Ang*. **21**, 1412). — Kp_{760}: 175—176°. D^{15}: 0,8205.

n_D^{21}: 1,447. — $C_9H_{19}N + HCl$. F: ca. 155°. — Oxalat $2C_9H_{19}N + C_2H_2O_4$. Weiße Schuppen; zersetzt sich bei ca. 270°. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen; löslich in Benzol; F: 176—177°.

c) Präparat aus dem Kohlenwasserstoff C_9H_{18} aus Steinkohlenteer (Bd. V, S. 43) mit benzol-unlöslichem Pikrat. *B.* s. S. 14, unter 4h. — Kp_{773}: 172—173°; D^{20}: 0,85; n_D^{20}: 1,448 (AHRENS, v. MOŻDŻEŃSKI, *Z. Ang.* **21**, 1412). — Salze: A., v. M. $C_9H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol); F: 184—185°. — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle; F: 193—194° (Zers.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen; zersetzt sich bei 290°. — Oxalat $2C_9H_{19}N + C_2H_2O_4$. Weiß; amorph; zersetzt sich bei 265°. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser); F: 187—188°. Unlöslich in Benzol.

5. ***1-Amino-1-methyl-3-methoäthyl-cyclopentan, Fenchelylamin,*** Apofenchylamin $C_9H_{19}N = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3 \\ NH_2\end{matrix}$. Infolge der Anwesenheit zweier asymm. Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Die im folgenden unter a), b) und c) behandelten Verbindungen gehören sterisch einer und derselben Reihe an; der anderen Reihe gehört wahrscheinlich einer (unentschieden welcher) der unter d) angeführten Difenchelyl-harnstoffe an, während der andere unter d) angeführte Difenchelyl-harnstoff zwei sterisch verschiedene (diastereoisomere) Fenchelylaminreste mit derselben CO-Gruppe verbunden enthalten dürfte.

a) ***Genetisch mit rechtsdrehender Fencholsäure*** (Bd. IX, S. 32) ***verknüpftes Fenchelylamin, d-Fenchelylamin*** $C_9H_{19}N = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3 \\ NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus [d-Fenchelyl]-isocyanat (s. u.) beim Erwärmen mit Mineralsäuren, am besten durch Kochen mit konz. Salzsäure (WALLACH, *A.* **369**, 81). — Farblose, stark riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 173°. D^{21}: 0,832. n_D^{21}: 1,4450. Optisch fast inaktiv. — Nimmt aus der Luft rasch CO_2 auf unter Bildung eines festen Carbaminates. — Hydrochlorid. Luftbeständig; F: 169—170°; $[\alpha]_D^{20}$: +2,95° (in Wasser; p = 18,515). Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Bildung von Apofenchen (Bd. V, S. 80). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen; ziemlich löslich in Wasser.

[d-Fenchelyl]-harnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [d-Fenchelyl]-isocyanat und NH_3 (WALLACH, *A.* **369**, 81). — Krystalle (aus Wasser). F: 129° bis 130°.

N.N'-Di-[d-fenchelyl]-harnstoff, Di-[d-apofenchyl]-harnstoff $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot NH]_2CO$. *B.* Entsteht aus dem Amid der rechtsdrehenden Fencholsäure (Bd. IX, S. 32) mit Brom und Natronlauge (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **146**, 181), wenn Natronlauge im Überschuß angewandt oder längere Zeit erwärmt wird (WALLACH, *A.* **369**, 79). Aus [d-Fenchelyl]-isocyanat (s. u.) und d-Fenchelylamin (WALLACH, *A.* **369**, 81). Krystalle. F: 168° (B., L., *C. r.* **148**, 1525), 169° (W.). Schwer löslich in Alkohol (B., L., *C. r.* **146**, 181). — Wird durch siedende $50^0/_0$ige Schwefelsäure in CO_2, NH_3 und Apofenchen (Bd. V, S. 80) gespalten (B., L., *C. r.* **146**, 181).

[d-Fenchelyl]-isocyanat, [d-Fenchelyl]-carbonimid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot N:CO$. *B.* Aus dem Amid der rechtsdrehenden Fencholsäure (Bd. IX, S. 32) durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom und 2 Mol.-Gew. Kalilauge (WALLACH, *A.* **369**, 79). — Schwach gelblich gefärbte, nur sehr schwach und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 201°. D^{19}: 0,9210. n_D^{19}: 1,4461. $[\alpha]_D^{19}$: +30,4°. — Setzt sich mit Aminen leicht zu den entsprechenden Harnstoffen um.

b) ***Genetisch mit linksdrehender Fencholsäure*** (Bd. IX, S. 32) ***verknüpftes Fenchelylaminderivat.***

N.N'-Di-[l-fenchelyl]-harnstoff, Di-[l-apofenchyl]-harnstoff $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus dem Amid der linksdrehenden Fencholsäure mit Brom und Natronlauge (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **149**, 1525). — F: 168°.

c) ***Sterisch zu a und b gehöriges, inaktives Fenchelylaminderivat.***

Inakt. **N.N'-Difenchelyl-harnstoff**, inakt. Diapofenchylharnstoff $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Mischen gleicher Mengen der beiden unter a) und b) aufgeführten aktiven N.N'-Difenchelyl-harnstoffe (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **146**, 1525). — Schmilzt bei 185°, gleich nach dem Wiedererstarren bei 175°. Schwerer löslich als die aktiven Formen. — Liefert bei einstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180—200° zwei stereoisomere N.N'-Difenchelyl-harnstoffe von den Schmelzpunkten 162—163° und 148° (s. S. 16 unter d).

d) ***Fenchelylaminderivate von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

Inakt. N.N'-Difenchelyl-harnstoff (Diapofenchylharnstoff) **vom Schmelzpunkt 162—163°** $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen des inakt. N.N'-Difenchelyl-harnstoffs vom Schmelzpunkt 185° (S. 15) im geschlossenen Rohr auf 180—200° und fraktioniertes Krystallisieren des Produktes aus Äther, neben dem Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 148° (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **148**, 1525). Durch Einw. von NaOBr auf inakt. Fencholsäureamid (Bd. IX, S. 32) und 1-stdg. Erhitzen des Reaktionsproduktes im geschlossenen Rohr auf 180—200°, neben dem Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 148° (B., L.). — Krystalle (aus Äther). F: 162—163°.

Inakt. N.N'-Difenchelyl-harnstoff (Diapofenchylharnstoff) **vom Schmelzpunkt 148°** $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Siehe oben das bei 162—163° schmelzende Stereoisomere. — Krystalle (aus Äther). F: 148° (B., L., *C. r.* **148**, 1525).

6. ***3[1]-Amino-1.1.2.3-tetramethyl-cyclopentan, Dihydro-β-campholenamin, Dihydroisolauronamin*** $C_9H_{19}N = \begin{matrix} H_2C——CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot CH(CH_3) \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Isolauronolsäure-nitril (Bd. IX, S. 59) mit Natrium und Alkohol (BLANC, *C. r.* **130**, 39; *Bl.* [3] **23**, 108). — Farblose, bewegliche, widerlich riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 185°. D^{15}: 0,8619. Etwas löslich in Wasser. — Zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_9H_{19}N + HCl$. Blättchen; F: ca. 265° (Zers.); ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und konz. Salzsäure. — $2C_9H_{19}N + H_2SO_4$. Schuppen. F: ca. 249° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{19}N + HNO_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; in neutraler wäßr. Lösung auch beim Erhitzen beständig. — $C_9H_{19}N + HNO_3$. Blättchen. F: ca. 179° (Zers.). — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 203—205° (Zers.); ziemlich leicht löslich in warmem Wasser; beim Kochen der Lösung scheidet sich die Verbindung $C_9H_{19}N + AuCl_3$ als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver ab. — Oxalat $2C_9H_{19}N + C_2H_2O_4$. Nädelchen. F: ca. 243° (Zers.); schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 215° (Zers.); unlöslich in Wasser.

Dimethyl-dihydro-β-campholenamin $C_{11}H_{23}N = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des Trimethyl-dihydro-β-campholenammoniumhydroxyds (s. u.), neben Trimethylamin und 1.1.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan (Bd. V, S. 81) (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 1461). — Bewegliche, fischartig riechende Flüssigkeit. Kp: 191—192°. — $C_{11}H_{23}N + HCl$. Prismen (aus Aceton); F: 166—167°; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln. F: 162—163° (Zers.).

Trimethyl-dihydro-β-campholenammoniumhydroxyd $C_{12}H_{27}ON = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dihydro-β-campholenamin und CH_3I in Gegenwart von Methylalkohol und Kaliumhydroxyd; es liefert mit Ag_2O die Ammoniumbase (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 1461). — Undeutlich krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert bei der Destillation Trimethylamin und 1.1.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan (Bd. V, S. 81), daneben Dimethyl-dihydro-β-campholenamin (s. o.). — Chlorid $C_{12}H_{26}N \cdot Cl$. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{12}H_{26}N \cdot I$. Krystalle (aus Wasser oder Methylalkohol); F: 270° (Zers.). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{26}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Äthyl-dihydro-β-campholenamin $C_{11}H_{23}N = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dihydro-β-campholenamin und überschüssigem C_2H_5I in Alkohol (BLANC, *C. r.* **130**, 39; *Bl.* [3] **23**, 111). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 205°. D^{15}: 0,8417. — $C_{11}H_{23}N + HCl$. Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{11}H_{23}N + H_2SO_4$. Kryställchen. F: 124—125°; zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{23}N + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 161°; leicht löslich in Wasser. — $2C_{11}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in siedendem Wasser. — Pikrat. Orangerote Tafeln. F: 112—114°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Diäthyl-dihydro-β-campholenamin $C_{13}H_{27}N = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von überschüssigem C_2H_5I auf Dihydro-β-campholenamin in Alkohol (BLANC, *C. r.* **130**, 40; *Bl.* [3] **23**, 113). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 235°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Prismen. F: 182° bis 183°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzoyl-dihydro-β-campholenamin $C_{16}H_{23}ON = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dihydro-β-campholenamin nach SCHOTTEN-BAUMANN (BLANC, *C. r.* **130**, 39; *Bl.* [3] **23**, 110). — Prismen. F: 51°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

Oxalyl-bis-[dihydro-β-campholenamin] $C_{20}H_{36}O_2N_2 = [(CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Aus Dihydro-β-campholenamin und Oxalsäurediäthylester in absol. Alkohol (BLANC,

C. r. **130**, 39; *Bl.* [3] **23**, 111). — Tafeln (aus absol. Alkohol + Petroläther). F: 133—134°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Petroläther.

Aminoformyl-dihydro-β-campholenamin, Carbaminyl-dihydro-β-campholenamin, Dihydro-β-campholenharnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C_5H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Sulfat des Dihydro-β-campholenamins und Kaliumisocyanat (Blanc, *C. r.* **130**, 39; *Bl.* [3] **23**, 110). — Nadeln (aus Benzol). F: 102°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, etwas schwerer in Benzol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser.

N-Nitroso-N-äthyl-dihydro-β-campholenamin $C_{11}H_{22}ON_2 = (CH_3)_3C_5H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-dihydro-β-campholenamin in salzsaurer Lösung mit $NaNO_2$ (Blanc, *C. r.* **130**, 40; *Bl.* [3] **23**, 112). — Flüssig. $D^{21,5}$: 0,9587. Unlöslich in Wasser, löslich in konz. Salzsäure.

7. ***2-Amino-1.1.2.5-tetramethyl-cyclopentan, Camphelylamin*** $C_9H_{19}N =$

```
H2C——CH2\   /CH3
          C
CH3·HC·C(CH3)2/   \NH2
```

B. Man behandelt Camphelylisocyanat (s. u.) in Petroläther mit Chlorwasserstoff und zersetzt die entstandene Additionsverbindung mit Wasser (Errera, *G.* **22** I, 221). Aus N.N'-Dicamphelyl-harnstoff (s. u.) durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (E., *G.* **23** II, 500). — Campherähnliche Masse. F: 43°; Kp: 175,5° (korr.) (E., *G.* **23** II, 501). Etwas löslich in Wasser (E., *G.* **22** I, 221). — Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit $AgNO_2$ entstehen Campholen (Bd. V, S. 81) und Camphelylalkohol (Bd. VI, S. 23) (E., *G.* **23** II, 508). — $C_9H_{19}N + HCl$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin (sphenoidisch?) (La Valle, *G.* **23** II, 501; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 728). Leicht löslich in Wasser (E., *G.* **22** I, 222).

Acetylcamphelylamin $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Camphelylamin in Äther mit Acetanhydrid (Errera, *G.* **23** II, 502). — Krystallinisch. F: 82°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

Benzoylcamphelylamin $C_{16}H_{23}ON = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Camphelylamin in Äther mit Benzoylchlorid (Errera, *G.* **23** II, 503). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 96—97°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser.

Camphelylharnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Camphelylisocyanat und NH_3 (Errera, *G.* **22** I, 220). — Nadeln (aus Petroläther). F: 116—117°. Wenig löslich in Wasser und kaltem Petroläther, leicht in Alkohol und Benzol.

N.N'-Dicamphelyl-harnstoff $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_4C_5H_5 \cdot NH]_2CO$. *B.* Neben Camphelylisocyanat (s. u.) durch Einw. von Brom und Kalilauge auf Campholsäureamid (Bd. IX, S. 36) (Errera, *G.* **22** I, 216). Durch Erwärmen von Camphelylisocyanat mit Alkalilauge (E.). — Nadeln (aus Alkohol) mit 1 Mol. C_2H_6O. F: 220—221°. Sublimiert bei höherem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Benzol.

Camphelyldiacetonharnstoff $C_{16}H_{30}O_2N_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Camphelylisocyanat und Diacetonamin (Bd. IV, S. 322) in Äther (Errera, *G.* **23** II, 518). — Nadeln (aus Petroläther). F: 115°. Schwer löslich in kaltem Petroläther, sehr wenig in siedendem Wasser.

N-Allyl-N'-camphelyl-thioharnstoff $C_{13}H_{24}N_2S = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Aus Camphelylamin und Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) (Errera, *G.* **23** II, 503). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 79—80°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Petroläther, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

N.N'-Dicamphelyl-thioharnstoff $C_{19}H_{36}N_2S = [(CH_3)_4C_5H_5 \cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Erhitzen von Camphelylisothiocyanat mit Camphelylamin (Errera, *G.* **23** II, 507). — Prismen (aus Petroläther). F: 108—109°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, außer in Wasser.

Camphelyldithiocarbamidsäure $C_{10}H_{19}NS_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Das Camphelylaminsalz entsteht aus Camphelylamin mit überschüssigem CS_2 (Errera, *G.* **23** II, 504). — Camphelylaminsalz $C_9H_{19}N + C_{10}H_{19}NS_2$. Gelbe Tafeln (aus CS_2). F: 95—96° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln. Zersetzt sich beim Stehen. Zerfällt beim Erhitzen in Camphelylisothiocyanat, Camphelylamin und H_2S.

Camphelylisocyanat, Camphelylcarbonimid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot N : CO$. *B.* Neben N.N'-Dicamphelyl-harnstoff durch Einw. von Brom und Kalilauge auf Campholsäureamid (Bd. IX, S. 36) (Errera, *G.* **22** I, 214). — Angenehm campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 201—203°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Addiert HCl unter Bildung einer krystallisierten Verbindung, die bei der Zersetzung durch Wasser Camphelylamin liefert.

Camphelylisothiocyanat, Camphelylsenföl $C_{10}H_{17}NS = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot N : CS$. *B.* Durch Erhitzen des Camphelylaminsalzes der Camphelyldithiocarbamidsäure (s. o.) auf dem Wasserbad (Errera, *G.* **23** II, 505). — Leicht krystallisierende, angenehm campherähnlich riechende Masse. F: 24°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

8. *Δ^1-Amino-1.1.2.5-tetramethyl-cyclopentan, Dihydro-α-campholenamin* $C_9H_{19}N = \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Infolge der Anwesenheit zweier asymm. Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Bekannt sind eine rechtsdrehende und eine inaktive Form, die sterisch einer und derselben Reihe angehören.

a) ***Rechtsdrehendes Dihydro-α-campholenamin*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Amid der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure (Bd. IX, S. 33) mit Kaliumhypobromit (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 74). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 190°. D_{15}^{15}: 0,8655. $[\alpha]_D^{15}$: $+32,48°$. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Blätter (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 200°; F: 227° (Zers.).

Oxalyl-bis-[dihydro-α-campholenamin] $C_{20}H_{36}O_2N_2 = [(CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO -]_2$. Nadeln. F: 147—148° (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 74).

Aminoformyl-dihydro-α-campholenamin, Carbaminyl-dihydro-α-campholenamin, Dihydro-α-campholenharnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nädelchen. F: 107—108°; sehr wenig löslich in kaltem Benzol (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 74).

[Dihydro-α-campholenoyl]-dihydro-α-campholanharnstoff $C_{20}H_{36}O_2N_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_5H_6(CH_3)_3$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Kaliumhypobromit auf das Amid der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 74). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 119°.

b) ***Inakt. Dihydro-α-campholenamin*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Amid der inakt. Dihydro-α-campholensäure (Bd. IX, S. 34) mit Natriumhypobromit (BLANC, DESFONTAINES, *C. r.* **136**, 1143; *Bl.* [3] **29**, 608). — Kp: 190°. — Pikrat. Schmilzt gegen 230° unter Zersetzung.

Oxalyl-bis-[dihydro-α-campholenamin] $C_{20}H_{36}O_2N_2 = [(CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO -]_2$. F: 150° (BL., D., *C. r.* **136**, 1143; *Bl.* [3] **29**, 609).

Aminoformyl-dihydro-α-campholenamin, Carbaminyl-dihydro-α-campholenamin, Dihydro-α-campholenharnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 112° (BL., D., *C. r.* **136**, 1143; *Bl.* [3] **29**, 609).

[Dihydro-α-campholenoyl]-dihydro-α-campholenharnstoff $C_{20}H_{36}O_2N_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_5H_6(CH_3)_3$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Natriumhypobromit auf das Amid der inakt. Dihydro-α-campholensäure (BL., D., *Bl.* [3] **29**, 609). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Schwer löslich in Alkohol.

8. Amine $C_{10}H_{21}N$.

1. *3-Amino-1.1.4-trimethyl-cycloheptan, Tetrahydroeucarvylamin* $C_{10}H_{21}N = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \\ H_2C - CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus Eucarvoxim (Bd. VII, S. 152) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 96, 115). Durch Reduktion von Tetrahydroeucarvoxim (vgl. W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 363) (W., K., *A.* **339**, 116). — Flüssig. Kp.: ca. 209—211°; zieht CO_2 an (W., K., *A.* **339**, 116).

Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON = (CH_3)_3C_7H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 168° (W., K., *A.* **339**, 115).

2. *1-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan, 1-Amino-p-menthan, tert. Carvomenthylamin* $C_{10}H_{21}N = \begin{matrix} H_2N \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man setzt Carvomenthen (Bd. V, S. 84) unter Kühlung mit überschüssigem Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff in Eisessig um, behandelt das entstandene tert. Carvomenthylbromid bezw. -jodid in äther. Lösung mit Silbercyanat und verseift das erhaltene Öl mit Kalilauge (BAEYER, *B.* **26**, 2271). — Hydrochlorid. Krystalle; löslich in Äther. — Chloroaurat. Blättchen. — Chloroplatinat. Warzen.

Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln; F: 110° (B., *B.* **26**, 2271).

3. *2-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan, 2-Amino-p-menthan, Hexahydrocarvacrylamin, Carvomenthylamin, Tetrahydrocarvylamin* $C_{10}H_{21}N = CH_3 \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 \text{——} CH_2 \\ CH(NH_2) \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Aktives Carvomenthylamin aus l-α-Phellandren*** (Bd. V, S. 130) $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben aktivem Carvomenthol (Bd. VI, S. 27) und akt. Carvomenthon (Bd. VII, S. 34), wenn man 30 g [l·α·Phellandren]·nitrosit (α + β-Nitrosit; vgl. WALLACH, BESCHKE, *A.* **338**, 14) langsam zur erwärmten Lösung von 14,2 g Natrium in absol. Alkohol bringt, die filtrierte Lösung des entstandenen 6·Nitro-l-α-phellandrens (Bd. V, S. 131) mit ca. 800 ccm absol. Alkohol verdünnt und ca. 70 g Natrium einträgt (W., HERBIG, *A.* **287**, 376). — Durchdringend riechende Flüssigkeit; Kp: 210—212°; zieht aus der Luft lebhaft CO_2 an (W., H.). — $C_{10}H_{21}N + HCl$. F: 199—204° (W., H.).

Acetylderivat $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Weiche Kryställchen; F: 158—159° (W., H., *A.* **287**, 379).

Akt. Carvomenthylharnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des akt. Carvomenthylamins aus l·α·Phellandren mit Kaliumcyanat (W., H., *A.* **287**, 379). — Kryställchen (aus Methylalkohol mit Wasser). F: 201—203°.

b) ***Aktives Carvomenthylamin aus d-α-Phellandren*** (Bd. V, S. 129) $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus [d·α·Phellandren]·nitrosit analog dem unter a) aufgeführten Enantiostereoisomeren (WALLACH, HERBIG, *A.* **287**, 376). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 210—212°. Zieht aus der Luft lebhaft CO_2 an.

Akt. Carvomenthylharnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des akt. Carvomenthylamins aus d·α-Phellandren mit Kaliumcyanat (WALLACH, HERBIG, *A.* **287**, 379). — Kryställchen (aus Methylalkohol mit Wasser). F: 201—203°.

c) ***Inaktives Carvomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Oxim des inakt. Carvomenthons (Bd. VII, S. 36) mit Natrium und absol. Alkohol (WALLACH, *A.* **277**, 137). Durch Mischen der beiden unter a) und b) aufgeführten akt. Carvomenthylamine (W., *A.* **287**, 381). — Öl. Kp: 211—212°. Zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 221—222°, destilliert bei höherer Temperatur ohne wesentliche Zersetzung; schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser); sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

Formylderivat $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch trockne Destillation des Formiats des inakt. Carvomenthylamins (W., *A.* **277**, 138). — Krystallinisch. F: 61—62°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

Acetylderivat $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen des inakt. Carvomenthylamins mit Acetanhydrid (W., *A.* **277**, 139). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in verd. Alkohol.

Inakt. Carvomenthylharnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des inakt. Carvomenthylamins mit Kaliumcyanat in warmer wäßr. Lösung (W., *A.* **277**, 140). — Blätter oder Nadeln (aus Methylalkohol). F: 193—194°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

4. ***3-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan, 3-Amino-p-menthan, Hexahydrothymylamin, Menthylamin*** $C_{10}H_{21}N =$
$CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(NH_2) \end{matrix}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$. Beim Menthylamin sind die sterischen Isomeriemöglichkeiten die gleichen wie beim Menthol (Bd. VI, S. 28). Über die Frage der sterischen Einheitlichkeit und die Konfiguration der im folgenden aufgeführten Verbindungen vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen von READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2209; **1927**, 2168; RE., COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2223; RE., RO., COOK, *Soc.* **1927**, 1276.

a) ***l-Menthylamin in neuerem Sinn***[1]) $C_{10}H_{21}N =$
$CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(NH_2) \end{matrix}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$. *Darst.* Aus dem durch Reduktion von [l·Menthon]·oxim (Bd. VII, S. 40) mit Natrium und Alkohol erhältlichen Menthylamingemisch (l·Menthylamin in älterem Sinn, S. 26) durch fraktionierte Krystallisation der Hydrochloride aus Wasser; das l·Menthylamin·hydrochlorid ist das am schwersten lösliche (TUTIN, KIPPING, *Soc.* **85**, 69). — Hydrochlorid. Derbe Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: —45,6° (in Chloroform; 0,5 g in 20 ccm Lösung), —36,6° (in Wasser; 0,5 g in 20 ccm Lösung) (T., K.). — Salz der Oxyisobutansulfonsäure (Bd. IV, S. 17) $C_{10}H_{21}N + C_4H_{10}O_4S$. Nadeln (aus Wasser); F: 187° (LUFF, KIPPING, *Soc.* **93**, 2014). — Salz der Phenyl-p-tolyl-phosphorsäure (Bd. VI, S. 401). Nadeln (aus wäßr. Alkohol); F: 198—200°; löslich in organischen Flüssigkeiten; $[\alpha]_D$: —16,0° (in Methylalkohol; 0,1064 g in 20 ccm Lösung) (L., KI., *Soc.* **95**, 2003). — Salz der rechtsdrehenden Methyl-benzyl-essigsäure (Bd. IX, S. 542). Nadeln (aus Aceton); F: 143°; $[\alpha]_D$: + 17,10° (in Alkohol; 1,0467 g in 20 ccm Lösung) (PICKARD,

[1]) Sterische Einheitlichkeit durch READ, ROBERTSON (*Soc.* **1927**, 2169) bestätigt.

YATES, *Soc.* 85, 1019). — Salz der rechtsdrehenden Propyl-phenyl-essigsäure (Bd. IX, S. 557). Nadeln (aus Alkohol); F: 141°; $[\alpha]_D$: —17,54° (in Alkohol; 1,0372 g in 20 ccm Lösung) (PI., Y., *Soc.* 95, 1017). — Salz der rechtsdrehenden Äthyl-benzyl-essigsäure (Bd. IX, S. 558). Prismen (aus Methylalkohol); F: 137°; $[\alpha]_D$: —6,70° (in Alkohol; 0,5366 g in 20 ccm Lösung) (PI., Y., *Soc.* 95, 1018). — Salz der rechtsdrehenden Allyl-phenyl-essigsäure (Bd. IX, S. 622). Nadeln (aus verd. Methylalkohol); F: 145°; $[\alpha]_D$: —0,82° (in Alkohol; 0,3138 g in 20 ccm Lösung) (PI., Y., *Soc.* 85, 1016). — Salz der l-ac.-Tetrahydro-α-naphthoesäure (Bd. IX, S. 625). Prismen (aus Aceton); F: 123°; $[\alpha]_D$: —29,35° (in absol. Alkohol; 0,3710 g in 19,8 ccm Lösung) (PI., Y., *Soc.* 89, 1102). — Salz der d-ac.-Tetrahydro-α-naphthoesäure (Bd. IX, S. 626). Optisch nicht völlig rein erhalten. Krusten; F: 78°; $[\alpha]_D$: —12,79° (in absol. Alkohol) (PI., Y., *Soc.* 89, 1102). — Salz der l-ac.-Tetrahydro-β-naphthoesäure (Bd. IX, S. 627). Prismen (aus Aceton); F: 150°; $[\alpha]_D$: —55,17° (in absol. Alkohol; 0,3027 g in 20 ccm Lösung) (PI., Y., *Soc.* 89, 1103). — Salz der d-1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 627). $C_{10}H_{21}N + C_{11}H_{12}O_2$. Nadeln (aus Essigester); F: 170°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigester und Äther, sonst leicht löslich; $[\alpha]_D$: +27,35° (in absol. Alkohol; 0,3802 g in 20 ccm Lösung) (NEVILLE, *Soc.* 89, 385). — Salz der dl-1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 627) $C_{10}H_{21}N + C_{11}H_{12}O_2$. Krystalle (aus Essigester); F: 152°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigester, sonst leicht löslich; wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigester in das l-Menthylaminsalz der d-1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) und das l-Menthylaminsalz der l-1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2) zerlegt (NE., *Soc.* 89, 385). — Salz der d-1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 642). Nadeln (aus Essigester + Essigsäure); F: 150°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; $[\alpha]_D$: +75,06° (in Alkohol; 0,428 g in 25 ccm Lösung) (PI., NE., *Soc.* 87, 1765). — Salz der d-1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 643). Krystalle (aus Aceton); F: 143—144°; $[\alpha]_D$: +76,48° (in Alkohol; 0,3138 g in 20 ccm Lösung) (PI., Y., *Soc.* 95, 1014). — Salz des Phthalsäure-mono-d-bornylesters (Bd. IX, S. 800). Krystalle (aus Aceton); $[\alpha]_D$: + 17,2° (in Alkohol; c = 5) (PI., LITTLEBURY, *Soc.* 91, 1978). — Salz des Phthalsäure-mono-l-bornylesters (Bd. IX, S. 801). Prismen (aus verd. Methylalkohol); F: 160°; $[\alpha]_D$: —52,8° (in Methylalkohol; c = 5) (PI., LITTLEBURY, *Soc.* 91, 1977). — Salz des Phthalsäure-mono-d-isobornylesters (Bd. IX, S. 801) $C_{10}H_{21}N + C_{18}H_{22}O_4$. Prismen (aus verd. Alkohol); F: 116—118°; $[\alpha]_D$: +29,29° (in Alkohol; c = 5) (PI., LI., *Soc.* 91, 1978). — Salz der Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) $C_{10}H_{21}N + C_6H_6O_3S$. Nadeln (aus Wasser); F: 223—226°; leicht löslich in Wasser, Chloroform, Methylalkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther (KI., MARTIN, *Soc.* 95, 493). — Salz einer Benzoldisulfonsäure $2C_{10}H_{21}N + C_6H_6O_6S_2$. *B.* Wurde erhalten, als Triphenylsilicol (Syst. No. 2333) mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 behandelt, das Sulfurierungsprodukt in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses mit l-Menthylamin-hydrochlorid umgesetzt wurde (KI., MA., *Soc.* 85, 491). Prismen (aus Essigester); F: 212°; unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Essigester, Alkohol, Wasser. — Salz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97) $C_{10}H_{21}N + C_7H_8O_3S + 2H_2O$. F: 201—202° (KI., *Soc.* 93, 472). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{10}H_{21}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser); F: 158°; ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform; $[\alpha]_D$: +9,5° (in Chloroform; 0,5 g in 20 ccm Lösung), —5,3° (in Wasser; 0,5 g in 20 ccm Lösung) (TU., KI., *Soc.* 85, 70). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{10}H_{21}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen (aus Wasser); F: ca. 225°; sehr wenig löslich in Essigester, schwer in Wasser, leicht in Alkohol; $[\alpha]_D$: +48,5° (in Chloroform; 0,5 g in 20 ccm Lösung), +43,25° (in Wasser; 0,5 g in 20 ccm Lösung) (TU., KI., *Soc.* 85, 69).

Funktionelle Derivate des l-Menthylamins in neuerem Sinn. Vgl: hierzu auch S. 27.

Benzoyl-l-menthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des l-Menthylamins nach SCHOTTEN-BAUMANN (TUTIN, KIPPING, *Soc.* 95, 70). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. $[\alpha]_D$: —61,9° (in Chloroform; 0,5 g in 20 ccm Lösung).

l-Menthylamid der rechtsdrehenden Methyl-benzyl-essigsäure $C_{20}H_{31}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden Methylbenzyl-essigsäure (Bd. IX, S. 542) und l-Menthylamin in Äther (KIPPING, SALWAY, *Soc.* 85, 449). — Nadeln (aus Benzol). F: 140°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +7,5° (in Chloroform; 0,7704 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-methylester, [l-Menthyl]-urethylan $C_{12}H_{23}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat (S. 25) durch Erhitzen mit Methylalkohol (NEVILLE, PICKARD, *Soc.* 85, 689). — Nadeln (aus Petroläther). F: 63°; $[\alpha_D]$: —77,67° (in Chloroform; 1,5770 g in 20 ccm Lösung), —63,79° (in Benzol; 1,0707 g in 20 ccm Lösung), —81,01° (in Pyridin; 0,9727 g in 19,7 ccm Lösung) (PICKARD, LITTLEBURY, NEVILLE, *Soc.* 89, 95).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-äthylester, [l-Menthyl]-urethan $C_{13}H_{25}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen oder längeres Stehenlassen von l-Menthyl-isocyanat mit Alkohol (N., P., *Soc.* **85**, 689). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 59° (N., P.). $[\alpha]_D$: —71,98° (in Chloroform; 1,5351 g in 20 ccm Lösung), —59,60° (in Benzol; 1,1146 g in 20,1 ccm Lösung), —75,55° (in Pyridin; 1,5185 g in 19,9 ccm Lösung) (P., L., N., *Soc.* **89**, 97).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-propylester $C_{14}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat durch Erhitzen mit Propylalkohol (N., P., *Soc.* **85**, 690). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57° (N., P.). $[\alpha]_D$: —68,56° (in Chloroform; 0,5889 g in 25 ccm Lösung) (N., P.), —57,52° (in Benzol; 1,3438 g in 20 ccm Lösung), —72,05° (in Pyridin; 1,1863 g in 19,9 ccm Lösung) (P., L., N., *Soc.* **89**, 97).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-isopropylester $C_{14}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit Isopropylalkohol (P., L., N., *Soc.* **89**, 96). — Platten. F: 70°. Flüchtig mit Dampf. $[\alpha]_D$: —65,77° (in Chloroform; 0,3849 g in 19,7 ccm Lösung), —55,99° (in Benzol; 0,7840 g in 20 ccm Lösung), —71,66° (in Pyridin; 0,4507 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-butylester $C_{15}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit Butylalkohol (P., L., N., *Soc.* **89**, 96). — Nadeln. F: 37°. Flüchtig mit Dampf. $[\alpha]_D$: —64,85° (in Chloroform; 0,9066 g in 20 ccm Lösung), —53,91° (in Benzol; 0,5780 g in 19,8 ccm Lösung), —69,96° (in Pyridin; 0,4181 g in 19,9 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-isobutylester $C_{15}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit Isobutylalkohol (P., L., N., *Soc.* **89**, 96). — Nadeln. F: 38—40°. Flüchtig mit Dampf. $[\alpha]_D$: —66,28° (in Chloroform; 0,3678 g in 19,9 ccm Lösung), —53,63° (in Benzol; 0,2894 g in 19,9 ccm Lösung), —69,43° (in Pyridin; 0,9349 g in 19,7 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-tert.-butylester $C_{15}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen von je 1 Mol.-Gew. Trimethylcarbinol und l-Menthyl-isocyanat auf 120—125° (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 413). — Prismen (aus 60%igem Alkohol). F: 112°. $[\alpha]_D$: —55,33° (in Toluol; c = 1,0390).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-n-heptylester $C_{18}H_{35}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit n-Heptylalkohol (PICKARD, LITTLEBURY, NEVILLE, *Soc.* **89**, 96). — Nadeln. F: ca. 22—25°. Kp_{22}: 215°. $[\alpha]_D$: —55,18° (in Chloroform; 1,3556 g in 20 ccm Lösung), —48,96° (in Benzol; 0,9028 g in 20 ccm Lösung), —59,69° (in Pyridin; 0,8628 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-n-octylester $C_{19}H_{37}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit n-Octylalkohol (P., L., N., *Soc.* **89**, 96). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{24}: 220°. $[\alpha]_D$: —52,10° (in Chloroform; 1,8214 g in 20 ccm Lösung), —46,38° (in Benzol; 1,4140 g in 20 ccm Lösung), —56,80° (in Pyridin; 1,5317 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-cetylester $C_{27}H_{53}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit Cetylalkohol (Bd. I, S. 429) (P., L., N., *Soc.* **89**, 96). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52,5°. $[\alpha]_D$: —36,90° (in Chloroform; 0,9750 g in 20 ccm Lösung), —33,02° (in Benzol; 1,0809 g in 24,7 ccm Lösung), —40,51° (in Pyridin; 1,0119 g in 19,9 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-allylester $C_{14}H_{25}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit Allylalkohol (P., L., N., *Soc.* **89**, 96). — Platten. F: 40°. Flüchtig mit Dampf. $[\alpha]_D$: —68,24° (in Chloroform; 1,6045 g in 20 ccm Lösung), —58,28° (in Benzol; 1,2383 g in 19,8 ccm Lösung), —74,77° (in Pyridin; 0,5002 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-l-bornylester $C_{21}H_{37}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von molekularen Mengen l-Menthylamin, Chlorameisensäure-l-bornylester (Bd. VI, S. 84) und $NaHCO_3$ in Toluol auf dem Wasserbad (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **81**, 1976). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 136°. $[\alpha]_D$: —71,04° (in Alkohol; c = 2,5 bis 4,3).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-d-isobornylester $C_{21}H_{37}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus linksdrehendem (d-)Isoborneol (Bd. VI, S. 86) und l-Menthyl-isocyanat bei 120° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **81**, 1980). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 118°. $[\alpha]_D$: —112° (in Alkohol; 0,5276 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-l-isobornylester $C_{21}H_{37}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus rechtsdrehendem (l-)Isoborneol (Bd. VI, S. 86) und l-Menthyl-isocyanat bei 120° (P., L., *Soc.* **81**, 1980). — Prismen (aus Alkohol). F: 128°. $[\alpha]_D$: —1,41° (in Alkohol; 0,5293 g in 19,85 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-dl-isobornylester $C_{21}H_{37}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Analog dem l-Bornylester (P., L., *Soc.* **91**, 1980). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 120°. $[\alpha]_D$: —55,8° (in Alkohol; c = 5). Wird bei der Krystallisation aus verd. Alkohol nicht gespalten.

[l-Menthyl]-carbamidsäure-phenylester $C_{17}H_{25}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Phenol (P., L., *Soc.* **91**, 302). Aus l-Menthylamin und Chlorameisensäure-phenylester in Petroläther in Gegenwart von $NaHCO_3$ (P., L.). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. $[\alpha]_D$: —57,83° (in Chloroform; 1,0460 g in 20 ccm Lösung), —67,41° (in Pyridin; 1,0384 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-o-tolylester $C_{18}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und o-Kresol (P., L., *Soc.* **91**, 302). Aus l-Menthylamin und Chlorameisensäure-o-tolylester (Bd. VI, S. 356) in Petroläther bei Gegenwart von $NaHCO_3$ (P., L.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. $[\alpha]_D$: — 54,74° (in Chloroform; 0,8128 g in 20 ccm Lösung), —64,48° (in Pyridin; 0,8343 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-m-tolylester $C_{18}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und m-Kresol (P., L., *Soc.* **91**, 302). Aus l-Menthylamin und Chlorameisensäure-m-tolylester (Bd. VI, S. 379) in Petroläther bei Gegenwart von $NaHCO_3$ (P., L.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 100°. $[\alpha]_D$: —55,86° (in Chloroform; 0,9433 g in 20 ccm Lösung), —66,17° (in Pyridin; 1,1392 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-p-tolylester $C_{18}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und p-Kresol (P., L., *Soc.* **91**, 302). Aus l-Menthylamin und Chlorameisensäure-p-tolylester (Bd. VI, S. 398) in Petroläther bei Gegenwart von $NaHCO_3$ (P., L.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 119°. $[\alpha]_D$: —56,28° (in Chloroform; 0,6840 g in 20 ccm Lösung), —64,82° (in Pyridin; 0,7481 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-benzylester $C_{18}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit Benzylalkohol (PICKARD, LITTLEBURY, NEVILLE, *Soc.* **89**, 96). — Gelbes Öl. Kp_{25}: 235°. $[\alpha]_D$: —52,80° (in Chloroform; 1,5113 g in 20 ccm Lösung), —49,83° (in Benzol; 1,1062 g in 19,9 ccm Lösung), —61,88° (in Pyridin; 1,3892 g in 19,9 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[β-phenyl-äthyl]-ester $C_{19}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit β-Phenyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 478) (P., L., N., *Soc.* **89**, 96). — Gelbes Öl. Kp_{25}: 240°. $[\alpha]_D$: —56,06° (in Chloroform; 0,9328 g in 20 ccm Lösung), —54,10° (in Benzol; 1,1949 g in 19,8 ccm Lösung), —67,21° (in Pyridin; 0,5713 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{19}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) im geschlossenen Rohr auf 100—110° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 302). — Flache Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°. $[\alpha]_D$: — 53,45° (in Chloroform; 0,6043 g in 20 ccm Lösung), —63,16° (in Pyridin; 0,7885 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{19}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) bei 100—110° im geschlossenen Rohr (P., L., *Soc.* **91**, 303). — Nadeln (aus Petroläther). F: 137°. $[\alpha]_D$: —51,38° (in Chloroform; 0,7162 g in 20 ccm Lösung), —61,84° (in Pyridin; 0,5595 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{19}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) im geschlossenen Rohr auf 100—110° (P., L., *Soc.* **91**, 302). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. $[\alpha]_D$: —51,30° (in Chloroform; 0,4350 g in 20 ccm Lösung), —62,86° (in Pyridin; 0,4677 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[γ-phenyl-propyl]-ester $C_{20}H_{31}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit γ-Phenyl-propylalkohol (Bd. VI, S. 503) (PICKARD, LITTLEBURY, NEVILLE, *Soc.* **89**, 97). — Platten (aus Petroläther). F: 64°. $[\alpha]_D$: —48,14° (in Chloroform; 0,8568 g in 25 ccm Lösung), —58,15° (in Pyridin; 1,3542 g in 25 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-carvacrylester $C_{21}H_{33}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Carvacrol (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 302). Aus l-Menthylamin und Chlorameisensäure-carvacrylester (Bd. VI, S. 530) in Petroläther in Gegenwart von $NaHCO_3$ (P., L.). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 149°. $[\alpha]_D$: —46,64° (in Chloroform; 0,6295 g in 20 ccm Lösung), —57,58° (in Pyridin; 0,6234 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-thymylester $C_{21}H_{33}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Thymol (P., L., *Soc.* **91**, 302, 303). Aus l-Menthyl-

amin und Chlorameisensäure-thymylester (Bd. VI, S. 538) in Petroläther bei Gegenwart von $NaHCO_3$ (P., L.). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 129°. $[\alpha]_D$: —45,48° (in Chloroform; 1,0442 g in 20 ccm Lösung), —56,29° (in Pyridin; 0,9433 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-cinnamylester $C_{20}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit Zimtalkohol (PICKARD, LITTLEBURY, NEVILLE, *Soc.* **89**, 97). — Nadeln (aus Ligroin). F: 68—70°. $[\alpha]_D$: —49,62° (in Chloroform; 0,8846 g in 20 ccm Lösung), —46,97° (in Benzol; 0,2309 g in 19,9 ccm Lösung), —59,33° (in Pyridin; 0,9757 g in 20,1 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[d-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-ester $C_{21}H_{31}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Durch 40-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von inaktivem ac.-Tetrahydro-β-naphthol (Bd. VI, S. 579) und l-Menthyl-isocyanat auf 100° und siebenmaliges Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus verd. Alkohol (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **89**, 1255). — Nadeln. F: 131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Alkohol. $[\alpha]_D$: —33,4° (in Chloroform; 1,1339 g in 20 ccm Lösung). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge rechtsdrehendes ac. Tetrahydro-β-naphthol (Bd. VI, S. 580).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-α-naphthylester $C_{21}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat und α-Naphthol im geschlossenen Rohr auf 100—110° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 302). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. $[\alpha]_D$: —51,52° (in Chloroform; 0,9063 g in 20 ccm Lösung), —63,45° (in Pyridin; 0,9992 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-β-naphthylester $C_{21}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von l-Menthyl-isocyanat mit β-Naphthol im geschlossenen Rohr auf 100° bis 110° (P., L., *Soc.* **91**, 302). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 120°. $[\alpha]_D$: —48,15° (in Chloroform; 0,8515 g in 20 ccm Lösung), —59,90° (in Pyridin; 1,0400 g in 20 ccm Lösung).

[l-Menthyl]-carbamidsäureester des rechtsdrehenden α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthans $C_{25}H_{33}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt das inaktive α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 685) mit l-Menthyl-isocyanat auf 100° und dann auf 130° und krystallisiert das Reaktionsprodukt wiederholt aus Petroläther (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **89**, 468). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 117°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D$: —41,8° (in Chloroform; 1,0080 g in 20 ccm Lösung). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge rechtsdrehendes α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan.

Bis-l-menthylaminoformyl-d-weinsäure-dimethylester, Bis-l-menthylcarbaminyl-d-weinsäure-dimethylester $C_{28}H_{48}O_8N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure-dimethylester und 2 Mol.-Gew. l-Menthyl-isocyanat in siedendem Toluol (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 395). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, ziemlich in Benzol, leicht in Aceton. $[\alpha]_D$: —94,8° (in Alkohol; c = 1,0370), —91,4° (in Aceton; c = 1,0845), —90,5° (in Benzol; c = 1,0570).

Bis-l-menthylaminoformyl-d-weinsäure-diäthylester, Bis-l-menthylcarbaminyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{30}H_{52}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure-diäthylester und 2 Mol.-Gew. l-Menthyl-isocyanat in Gegenwart von Benzol und etwas Natrium (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 396). — Tafeln (aus 80%igem Alkohol). F: 160°. Löslich in Benzol und Aceton. $[\alpha]_D$: —75,4° (in 95%igem Alkohol; c = 0,9840), —75,13° (in Aceton; c = 1,4525), —72,5° (in Benzol; c = 1,1380).

Bis-l-menthylaminoformyl-d-weinsäure-dipropylester, Bis-l-menthylcarbaminyl-d-weinsäure-dipropylester $C_{32}H_{56}O_8N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure-dipropylester und 2 Mol.-Gew. l-Menthyl-isocyanat in Gegenwart von Benzol und etwas Natrium auf dem Wasserbad (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 397). — Prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135—136°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol, weniger in Petroläther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —66,7° (in Alkohol; c = 1,0490), — 66,4° (in Aceton; c = 1,0290), —61,7° (in Benzol; c = 1,0130).

Bis-l-menthylaminoformyl-d-weinsäure-diisobutylester, Bis-l-menthylcarbaminyl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{34}H_{60}O_8N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure-diisobutylester und 2 Mol.-Gew. l-Menthyl-isocyanat in Gegenwart von Benzol und etwas Natrium (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 399). — Tafeln (aus 80%igem Alkohol). F: 152°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton, Benzol und Alkohol. $[\alpha]_D$: —60,8° (in Aceton; c = 1,2615), —58,1° (in 95%igem Alkohol; c = 1,2335), —54,5° (in Benzol; c = 1,1775).

[l-Menthyl]-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Menthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 304). — $[\alpha]_D$: —80,44° (in Chloroform; 0,5195 g in 19,85 ccm Lösung), —77,11° (in Pyridin; 0,5331 g in 19,9 ccm Lösung), —81,87° (in Alkohol; 0,5093 g in 19,9 ccm Lösung).

N-Äthyl-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{13}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Äthylamin in Petroläther (P., L., *Soc.* **91**, 304). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 114°. $[\alpha]_D$: —69,16° (in Chloroform; 0,6187 g in 19,9 ccm Lösung), —70,23° (in Pyridin; 0,5739 g in 19,9 ccm Lösung), —73,77° (in Alkohol; 0,6206 g in 19,9 ccm Lösung).

N.N-Diäthyl-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{15}H_{30}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Diäthylamin (P., L., *Soc.* **91**, 304). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. $[\alpha]_D$: —78,66° (in Chloroform; 0,6428 g in 19,9 ccm Lösung), —74,56° (in Pyridin; 0,6153 g in 19,9 ccm Lösung), —75,25° (in Alkohol; 0,6348 g in 19,9 ccm Lösung).

N-Propyl-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{14}H_{28}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Propylamin (P., L., *Soc.* **91**, 304). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100°. — $[\alpha]_D$: —66,03° (in Chloroform; 0,6105 g in 19,9 ccm Lösung), —66,88° (in Pyridin; 0,6385 g in 19,9 ccm Lösung), —70,08° (in Alkohol; 0,6149 g in 19,9 ccm Lösung).

N-Isopropyl-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{14}H_{28}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Isopropylamin (P., L., *Soc.* **91**, 304). Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°. $[\alpha]_D$: —64,76° (in Chloroform; 0,6609 g in 19,9 ccm Lösung), —65,22° (in Pyridin; 0,6240 g in 19,85 ccm Lösung), —67,42° (in Alkohol; 0,6199 g in 19,9 ccm Lösung).

N-Butyl-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{15}H_{30}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Butylamin (P., L., *Soc.* **91**, 304). — Prismatische Nadeln (aus verd. Aceton). F: 61°. $[\alpha]_D$: —62,55° (in Chloroform; 0,6142 g in 19,9 ccm Lösung), —64,19° (in Pyridin; 0,6061 g in 19,85 ccm Lösung), —66,39° (in Alkohol; 0,6071 g in 19,9 ccm Lösung).

N-Isobutyl-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{15}H_{30}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Isobutylamin (P., L., *Soc.* **91**, 304). — Prismatische Nadeln (aus verd. Aceton). F: 80°. $[\alpha]_D$: —63,51° (in Chloroform; 0,5534 g in 19,85 ccm Lösung), —64,03° (in Pyridin; 0,5571 g in 20,1 ccm Lösung), —66,76° (in Alkohol; 0,6126 g in 19,9 ccm Lösung).

N-tert.-Butyl-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{15}H_{30}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und tert.-Butylamin (P., L., *Soc.* **91**, 304). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223°. $[\alpha]_D$: —67,72° (in Chloroform; 0,6201 g in 50 ccm Lösung), —66,21° (in Pyridin; 0,6154 g in 50 ccm Lösung), —64,77° (in Alkohol; 0,6941 g in 19,85 ccm Lösung).

N-Allyl-N'-l-menthyl-harnstoff $C_{14}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat und Allylamin (P., L., *Soc.* **91**, 304). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. $[\alpha]_D$: —65,33° (in Chloroform; 0,6475 g in 19,9 ccm Lösung), —68,05° (in Pyridin; 0,6463 g in 19,85 ccm Lösung), —70,11° (in Alkohol; 0,6188 g in 19,9 ccm Lösung).

N.N'-Di-l-menthyl-harnstoff $C_{21}H_{40}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat durch Erhitzen mit Wasser (NEVILLE, PICKARD, *Soc.* **85**, 690). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 258°; unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Äther, leicht in Chloroform (N., P.). $[\alpha]_D$: —89,93° (in Chloroform; 0,5698 g in 19,9 ccm Lösung), —95,87° (in Pyridin; 1,2391 g in 20 ccm Lösung), —98,56° (in Alkohol; 0,5056 g in 19,85 ccm Lösung) (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 305).

α-[l-Menthylureido]-propionsäure, [l-Menthylaminoformyl]-alanin, [l-Menthylcarbaminyl]-alanin $C_{14}H_{26}O_3N_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 10-stündiges Schütteln von 4,5 g dl-Alanin (Bd. IV, S. 387) mit 9 g l-Menthyl-isocyanat und 50 ccm n-Natronlauge (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 416). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, noch weniger in kaltem Wasser. $[\alpha]_D$: —61,91° (in 95%igem Alkohol; c = 1,4464).

[l-Menthylaminoformyl]-l-leucin, [l-Menthylcarbaminyl]-l-leucin $C_{17}H_{32}O_3N_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 12-stdg. Schütteln von 5,25 g l-Leucin (Bd. IV, S. 437) mit 7,25 g l-Menthyl-isocyanat und 40 ccm n-Natronlauge (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 424). — Oktaederförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 173°. $[\alpha]_D$: —52,13° (in 95%igem Alkohol; c = 1,0676).

Äthylester $C_{19}H_{36}O_3N_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol.-alkoh. Lösung des [l-Menthylcarbaminyl]-l-leucins (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 425). — Prismatische Nadeln (aus 45%igem Alkohol). F: 198°. $[\alpha]_D$: —57,1° (in 95%igem Alkohol; c = 1,0012).

[l-Menthylaminoformyl]-leucin, [l-Menthylcarbaminyl]-leucin $C_{17}H_{32}O_3N_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (bereitet aus dl-Leucin, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Durch 20-stdg. Schütteln von 5,25 g dl-Leucin (Bd. IV, S. 447) mit 7,25 g l-Menthyl-isocyanat und 40 ccm n-Natronlauge (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 426). — Blättchen (aus 45%/igem Alkohol nach Reinigung durch siedendes Wasser und Petroläther). F: 144°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. $[\alpha]_D$: —53,66° (in 95%/igem Alkohol; c = 1,0070).

Äthylester $C_{19}H_{36}O_3N_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol.-alkoh. Lösung des [l-Menthylcarbaminyl]-leucins (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 427). — Nadeln (aus 45%/igem Alkohol). F: 198°. $[\alpha]_D$: —50,48° (in 95%/igem Alkohol; c = 0,5700).

[l-Menthylaminoformyl]-l-asparaginsäure, [l-Menthylcarbaminyl]-l-asparaginsäure $C_{15}H_{26}O_5N_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 18-stdg. Schütteln von 6,65 g l-Asparaginsäure (Bd. IV, S. 472) mit 9,05 g l-Menthyl-isocyanat und 100 ccm n-Natronlauge (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 422). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 182°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Petroläther und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D$: —26° (in 95%/igem Alkohol; c = 1,5944).

[l-Menthylaminoformyl]-asparaginsäure, [l-Menthylcarbaminyl]-asparaginsäure $C_{15}H_{26}O_5N_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (bereitet aus dl-Asparaginsäure, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Durch 12-stdg. Schütteln von 5,32 g dl-Asparaginsäure (Bd. IV, S. 483) mit 7,34 g l-Menthyl-isocyanat und 80 ccm n-Natronlauge (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 420). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 170—171°. $[\alpha]_D$: —42,75° (in 95%/igem Alkohol; c = 0,9816).

[l-Menthylaminoformyl]-d-glutaminsäure, [l-Menthylcarbaminyl]-d-glutaminsäure $C_{16}H_{28}O_5N_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von d-Glutaminsäure (Bd. IV, S. 488) mit l-Menthyl-isocyanat und n-NaOH (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 423). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 161°. $[\alpha]_D$: —44,93° (in 95%/igem Alkohol; c = 1,4092).

[l-Menthyl]-isocyanat, [l-Menthyl]-carbonimid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{19} \cdot N:CO$. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthylamin-hydrochlorid mit $COCl_2$ in Gegenwart von Toluol im geschlossenen Rohr (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 410). Man erhitzt eine Lösung von l-Menthylamin in Petroläther mit Natriumdicarbonat und Chlorameisensäureester, destilliert den resultierenden rohen [l-Menthyl]-carbamidsäure-äthylester mit P_2O_5 unter vermindertem Druck und unterwirft das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation im Vakuum (NEVILLE, PICKARD, *Soc.* **85**, 688). — Farblose Flüssigkeit von eigenartigem aromatischem Geruch. Kp_{10}: 108°; $[\alpha]_D$: —61,89° (in Benzol; c = 4,0804) (V., *A. ch.* [8] **15**, 412), —60,23° (in Aceton; c = 3,9144), —57,93° (in 95%/igem Alkohol; c = 4,0560) (V., *A. ch.* [8] **15**, 405). — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht N.N'-Di-l-menthyl-harnstoff (S. 24) (N., P.). Beim Erhitzen mit Alkoholen entstehen die betreffenden [l-Menthyl]-carbamidsäureester (N., P.; P., LITTLEBURY, N., *Soc.* **89**, 93). Geschwindigkeit dieser Reaktion: P., L., N., *Soc.* **89**, 98. Mit Aminen entstehen die entsprechenden [l-Menthyl]-harnstoffe (P., L., *Soc.* **91**, 304).

Phosphorsäure-phenylester-p-tolylester-l-menthylamid $C_{23}H_{32}O_3NP = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen aus Phosphorsäure-phenylester-p-tolylester-chlorid (Bd. VI, S. 401) und l-Menthylamin (LUFF, KIPPING, *Soc.* **95**, 2008).

a) Hochschmelzende Form, α-Form. Nadeln. F: 109—110°. Löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D$: —32,3° (in Methylalkohol; 0,26 g in 20 ccm Lösung).

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 85—86°. Leichter löslich als die α-Verbindung. $[\alpha]_D$: —37,9° (in Methylalkohol; 0,2214 g in 20 ccm Lösung).

b) ***l-Neomenthylamin***[1]) $C_{10}H_{21}N = CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix} CH_2 \text{---} CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(NH_2) \end{matrix}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$.

Darst. Man scheidet aus dem durch Reduktion von [l-Menthon]-oxim (Bd. VII, S. 40) mit Natrium und Alkohol erhältlichen Menthylamingemisch durch frakt. Krystallisation der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonate aus verd. Alkohol zunächst die Hauptmenge des l-Menthylamins ab und benzoyliert das verbleibende Amingemisch nach SCHOTTEN-BAUMANN; aus dem Reaktionsprodukt lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol die Benzoylderivate des l-Menthylamins, l-Neomenthylamins, l-Isomenthylamins und l-Neoisomenthylamins isolieren; zur Verseifung der Benzoylverbindungen erhitzt man 6—8 Stdn. mit konz. Salzsäure und etwas Eisessig auf 140—160° im geschlossenen Rohr (TUTIN, KIPPING, *Soc.* **85**,

---

[1]) Nach READ, ROBERTSON (*Soc.* **1927**, 2169) sterisch nicht einheitlich.

70, 77). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 188°. Mäßig löslich in Wasser, Alkohol, leicht in Chloroform. $[\alpha]_D$: +11,8° (in Wasser; 0,5 g in 20 ccm Lösung). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Knötchen (aus verd. Alkohol). F: 70—75°.

Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. S. 25, bei der Base. — Blätter (aus Alkohol). F: 128°; $[\alpha]_D$: —17,4° (in Chloroform; 0,5 g in 20 ccm Lösung) (TUTIN, KIPPING, *Soc.* **85**, 73).

c) ***l-Isomenthylamin***[1]) $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2—CH_2 \atop CH_2\cdot CH(NH_2)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man krystallisiert das durch Erhitzen von l-Menthon mit Ammoniumformiat erhaltene Gemisch von stereoisomeren Formylmenthylaminen aus Äther, dann Essigester, verseift die schwerlösliche Hauptfraktion (F: 112—113°) mit konz. Salzsäure, bindet die Base an α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure und krystallisiert aus verd. Alkohol; die schwerer lösliche Fraktion liefert reines l-Isomenthylamin (TUTIN, KIPPING, *Soc.* **65**, 74). Eine andere Bildung s. im Artikel l-Neomenthylamin. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Nadeln (aus Wasser); F: 177°. Ziemlich löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +21,7° (in Wasser; 0,5 g in 20 ccm Lösung). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. $[\alpha]_D$: +65° (in Wasser; 0,5 g in 20 ccm Lösung).

Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im Artikel l-Neomenthylamin. — Nadeln. F: 121°; $[\alpha]_D$: +22,7° (in Chloroform; 0,5 g in 20 ccm Lösung) (TUTIN, KIPPING, *Soc.* **85**, 74).

d) ***l-Isoneomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2—CH_2 \atop CH_2\cdot CH(NH_2)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Benzoylderivat[2]) $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im Artikel l-Neomenthylamin. — Dicke Büschel von kurzen, feinen Nadeln. F: 104°; $[\alpha]_D$: —3,8° (in Chloroform; 0,5 g in 20 ccm Lösung) (TUTIN, KIPPING, *Soc.* **85**, 73). — Wird bei der Hydrolyse partiell umgelagert (T., K.).

e) ***l-Menthylamin in älterem Sinn*** $C_{10}H_{21}N =$
$CH_3\cdot HC{<}{CH_2—CH_2 \atop CH_2\cdot CH(NH_2)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Ist ein aus l-Menthylamin (S. 19) und geringen Mengen von Stereoisomeren bestehendes Gemisch (TUTIN, KIPPING, *Soc.* **65**, 65). — *B.* Durch Reduktion von [l-Menthon]-oxim (Bd. VII, S. 40) mit Natrium in absol. Alkohol (ANDRES, ANDREJEW, *B.* **25**, 618; WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 301; KISHNER, Ж. **27**, 472; *Bl.* [3] **16**, 1282). Aus dem Nitrosochlorid eines stark rechts drehenden Menthens (Bd. V, S. 88) mit Natrium und Alkohol (TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1156; *C.* **1604** I, 1347). — Unangenehm coniinähnlich riechendes Öl. Kp_{752}: 204° (korr.) (ANDRES, ANDREJEW); Kp: 205° (WA., KU.; MENSCHUTKIN, *Soc.* **89**, 1536), 206° (KI., Ж. **27**, 472; *Bl.* [3] **16**, 1283), 208° (TSCH.), 209° bis 210° (WA., WERNER, *A.* **300**, 279). D_0^0: 0,8685 (ANDRES, ANDREJEW); D_4^0: 0,8707; D_0^{20}: 0,8562 (KI., Ж. **27**, 472; *Bl.* [3] **16**, 1283); D_4^{20}: 0,8612 (TSCH.). Leicht löslich in Alkohol, merklich löslich in kaltem Wasser (ANDRES, ANDREJEW). n_D^{20}: 1,46058 (WA., WE.), 1,4709 (KI., Ж. **27**, 472; *Bl.* [3] **16**, 1283). $[\alpha]_D^t$: —38,07° (WA., BINZ, *A.* **276**, 323); $[\alpha]_D$: —38,44° (TSCH.), —38° (ME.), —36,14° (KI., Ж. **27**, 472; *Bl.* [3] **16**, 1283), —33,6° (in Alkohol) (ANDRES, ANDREJEW). Absorbiert an der Luft begierig CO_2 (ANDRES, ANDREJEW). — Oxydation mit wäßr. $KMnO_4$ und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure führt zu einem schwach rechtsdrehenden p-Menthanon-(3) (KI., Ж. **27**, 490; *Bl.* [3] **16**, 1286). Beim Erhitzen des trocknen Nitrits auf 145° oder beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Hydrochlorids mit $NaNO_2$ auf dem Wasserbad entstehen l-Menthol (Bd. VI, S. 28), ein isomeres p-Menthanol und Menthen (Bd. V, S. 88) (KI., Ж. **27**, **444**, 476; *Bl.* [3] **16**, 714, 1284; vgl. WALLACH, *C.* **1866** I, 570; *A.* **300**, 279; **353**, 320). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Allylbromid in alkal. Lösung: ME. — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Nädelchen; schmilzt noch nicht bei 280°, erleidet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nur spurenweise Zersetzung; fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser (WA., KU.). $[\alpha]_D$: —36° (in Wasser; c = 5) (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 125). — $C_{10}H_{21}N + HBr$. Nadeln (aus Wasser); bräunt sich oberhalb 200°; in Wasser schwerer löslich als das Hydrochlorid (WA., KU.). — $C_{10}H_{21}N + HI$. In Wasser noch schwerer löslich als das Hydrobromid (WA., KU.). — $C_{10}H_{21}N + HNO_2$. *B.* Beim Eintragen einer konz. Natriumnitritlösung in die auf 0° abgekühlte konz. Lösung von essigsaurem l-Menthylamin (KI., Ж. **27**, 476; *Bl.* [3] **16**, 1284). Prismen (aus Wasser). F: 136° (Zers.) (KI.), ca. 139° (Zers.) (WA., *A.* **353**, 320). Leicht löslich in Alkohol und Äther (KI.). — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (aus Wasser); fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser (ANDRES, ANDREJEW).

[1]) READ, ROBERTSON (*Soc.* **1927**, 2169) bestätigen die sterische Einheitlichkeit, nennen die Verbindung aber d-Neomenthylamin.

[2]) Nach READ, ROBERTSON (*Soc.* **1927**, 2169) sterisch nicht einheitlich.

Menthylamin-Derivate, die aus l-Menthylamin in älterem Sinne (S. 26) hergestellt worden sind und die daher vorwiegend oder auch ausschließlich Derivate des l-Menthylamins in neuerem Sinne (S. 19) gewesen sein dürften.

Dimethyl-l-menthylamin $C_{12}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch trockne Destillation von Trimethyl-l-menthyl-ammoniumjodid (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 612; *C.* **1902** II, 1239). — D_4^{20}: 0,8465. $[\alpha]_D$: —58,66°.

Trimethyl-l-menthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{29}ON = C_{10}H_{19}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch wiederholte folgeweise Behandlung von l-Menthylamin mit Methyljodid und Alkali; es liefert mit feuchtem Silberoxyd die freie Base (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 281). — Krystallinisch, sehr hygroskopisch. Zersetzt sich bei der Destillation in Menthen (Bd. V, S. 88) und Trimethylamin (WA., WE.). — Jodid $C_{13}H_{28}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 190° (WA., WE.). Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Dimethyl-l-menthylamin (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 612; *C.* **1902** II, 1239). Gibt mit Jod in Alkohol die Verbindung $C_{13}H_{28}NI_3$ (F: 117—118°) (WA., WE.).

Äthyl-l-menthylamin $C_{12}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 50 g l-Menthylamin mit 50 g C_2H_5I und 200 g Alkohol (von 95%) (KISHNER, Ж. **27**, 524; *Bl.* [3] **16**, 1286). — Flüssig. Kp: 222—224°. D_0^{20}: 0,8448. $[\alpha]_D$: —83,44°. Zieht CO_2 an. — $C_{12}H_{25}N + HCl$. Krystalle (aus heißem Wasser oder aus sehr konz. Lösung); F: 193,5°. Krystallisiert auch mit 1 Mol. H_2O (bei rascher Krystallisation aus heißer wäßr. Lösung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D$: —42,43° (19,77 g wasserfreies Salz in 100 g Wasser). — $C_{12}H_{25}N + HBr$. Prismen (aus Wasser). — $C_{12}H_{25}N + HNO_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 113° bis 115° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. — Nitrat. Nadeln (aus Wasser). F: 142—143°. — $C_{12}H_{25}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 158°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $2C_{12}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser).

Diäthyl-l-menthylamin $C_{14}H_{29}N = C_{10}H_{19}\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Äthyl-l-menthylamins (s. o.) (KISHNER, Ж. **27**, 530; *Bl.* [3] **16**, 1289). — Flüssig. Kp_{744}: 240,5—241°. D_{20}^{20}: 0,8487. n_D^{20}: 1,45669. $[\alpha]_D$: —114,8°. Beim Behandeln mit HNO_2 entsteht N-Nitroso-N-äthyl-l-menthylamin. — $2C_{14}H_{29}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln.

Dipropyl-l-menthylamin $C_{16}H_{33}N = C_{10}H_{19}\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthylamin und Propyljodid mit konz. wäßr. Kalilauge (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 612; *C.* **1902** II, 1238). — D_4^{20}: 0,8490. $[\alpha]_D$: —130,75°.

Dibutyl-l-menthylamin $C_{18}H_{37}N = C_{10}H_{19}\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthylamin und Butyljodid mit Kalilauge (TSCHUGAJEW, Ж. **34**, 612; *C.* **1902** II, 1238). — D_4^{20}: 0,8494. $[\alpha]_D$: —114,35°.

Benzal-l-menthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von l-Menthylamin und Benzaldehyd in Methylalkohol (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 305). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 69—70°.

Salicylal-l-menthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus l-Menthylamin und Salicylaldehyd (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 305). — Gelbe Nadeln. F: 56—57°.

Formyl-l-menthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Man mischt l-Menthylamin mit 1 Mol.-Gew. wasserfreier Ameisensäure und unterwirft das entstandene Formiat der trocknen Destillation (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 303). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 102—103° (W., K.). $[\alpha]_D^{t}$: —83,78° (in Chloroform; p = 5,25) (W., BINZ, *A.* **276**, 324).

Formyl-äthyl-l-menthylamin $C_{13}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N(C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyl-l-menthylamin mit Ameisensäure bis ca. 200° (KISHNER, Ж. **27**, 530; *Bl.* [3] **16**, 1289). — Dickflüssig. Kp: 293—294°.

Acetyl-l-menthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 4 g Essigsäureanhydrid auf eine Lösung von 6 g l-Menthylamin in 15 ccm Essigester (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 126; vgl. WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 303). — Krystalle (aus Essigester). F: 145° (W., K.), 144° (M.). Fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (W., K.). $[\alpha]_D^{t}$: —81,73° (in Chloroform; p = 5,36) (W., BINZ, *A.* **276**, 324); $[\alpha]_D$: —80,16° (in Chloroform; c = 4,9) (M.).

Propionyl-l-menthylamin $C_{13}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthylamin und Propionsäureanhydrid in Essigester (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 304). — Krystalle (aus Essigester oder Aceton). F: 89° (W., K.). $[\alpha]_D^{t}$: —76,53° (in Chloroform; p = 5,09) (W., BINZ, *A.* **276**, 324).

Butyryl-l-menthylamin $C_{14}H_{27}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthylamin und Buttersäureanhydrid in Petroläther oder durch Kochen von l-Menthylamin mit Buttersäureanhydrid und Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum (WALLACH,

KUTHE, *A.* **276**, 304). — Prismen (aus Aceton). F: 80° (W., K.). $[\alpha]_D^t$: —72,10° (in Chloroform; p = 4,47) (W., BINZ, *A.* **276**, 324).

[l-Menthyl]-harnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Menthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 279). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 134—136°.

N.N'-Di-l-menthyl-thioharnstoff $C_{21}H_{40}N_2S = (C_{10}H_{19}\cdot NH)_2CS$. *B.* Durch Kombination von l-Menthyl-senföl (s. u.) mit l-Menthylamin (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 832). — F: 200°.

[l-Menthyl]-isothiocyanat, [l-Menthyl]-senföl $C_{11}H_{19}NS = C_{10}H_{19}\cdot N:CS$. *B.* Man oxydiert das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. l-Menthylamin und 1 Mol.-Gew. CS_2 in alkoh. Lösung mit 2 At.-Gew. Jod, setzt alkoh. Natriumäthylat zu und oxydiert nochmals mit 2 At.-Gew. Jod (v. BRAUN, *B.* **35**, 829; v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 830). — Kp_{12}: 138°.

N.N-Dibrom-l-menthylamin, [l-Menthyl]-dibromamin $C_{10}H_{19}NBr_2 = C_{10}H_{19}\cdot NBr_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein gekühltes Gemisch aus l-Menthylamin und überschüssiger Kalilauge (KISHNER, Ж. **27**, 538; *Bl.* [3] **16**, 1292). — Rotbraunes Öl. — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Menthylamin-hydrobromid (K., Ж. **27**, 540). Feuchtes Silberoxyd erzeugt Menthon-menthylhydrazon (Syst. No. 1942) (K., *J. pr.* [2] **52**, 424). Beim Versetzen der äther. Lösung mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin entstehen Menthylamin-hydrobromid, sek. Menthylbromid (Bd. V, S. 51), Menthen und N_2O (K., *J. pr.* [2] **52**, 427). Durch Einw. von Hydroxylamin in alkal. Lösung entsteht „Diazomenthan", dessen alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur beständig ist, beim Erwärmen unter Zusatz von Säuren aber unter Bildung von Menthen, Menthol, Mentholäthyläther und Menthon-menthylhydrazon zersetzt wird (K., Ж. **31**, 1050; *C.* **1900** I, 958).

N-Nitroso-N-methyl-l-menthylamin, Methyl-[l-menthyl]-nitrosamin $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt l-Menthylamin mit 1 Mol.-Gew. CH_3I, das Reaktionsprodukt mit Alkali, löst das entstandene Basengemisch in Salzsäure, versetzt mit $NaNO_2$ und destilliert das ausgeschiedene Öl mit Dampf (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 280). — Gelbes Öl. Kp_{18-20}: 145—146°. Leichter als Wasser.

N-Nitroso-N-äthyl-l-menthylamin, Äthyl-[l-menthyl]-nitrosamin $C_{12}H_{24}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Äthyl-l-menthylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (KISHNER, Ж. **27**, 528; *Bl.* [3] **16**, 1288). — Nadeln (aus Essigester oder verd. Methylalkohol). F: 49—50° (K.), 52—53° (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 280). Kp_{22}: 155—156° (WA., WE.). Unzersetzt flüchtig mit Wasserdampf (K.).

N-Nitroso-N-propyl-l-menthylamin, Propyl-[l-menthyl]-nitrosamin $C_{13}H_{26}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt l-Menthylamin mit 1 Mol.-Gew. Propyljodid, das Reaktionsprodukt mit Alkali, löst das entstandene Basengemisch in Salzsäure, versetzt mit $NaNO_2$ und destilliert das ausgeschiedene Öl mit Dampf (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 280). — Flüssig. Kp_{20}: 159—161°.

N-Nitroso-N-isobutyl-l-menthylamin, Isobutyl-[l-menthyl]-nitrosamin $C_{14}H_{28}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der Propylverbindung (s. o.) (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 280). — Nadeln. F: 52—53°. Kp_{20}: 160—161°.

f) ***d-Menthylamin in älterem Sinn*** $C_{10}H_{21}N =$

$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\CH_2\cdot CH(NH_2)\end{matrix}>CH\cdot CH\cdot(CH_3)_2$. Ist ein Gemisch von Stereoisomeren (TUTIN, KIPPING, *Soc.* **85**, 65)[1]. — *B.* Das Formylderivat entsteht neben Formyl-l-menthylamin (S. 27) bei 2-tägigem Erhitzen von 10 g l-Menthon (Bd. VII, S. 38) mit 12 g trocknem Ammoniumformiat unter Rückfluß; man destilliert mit Wasserdampf, destilliert das zurückbleibende Öl im Vakuum und krystallisiert aus Äther, worin das Formyl-d-menthylamin schwerer löslich ist als das Formyl-l-menthylamin; zur Verseifung kocht man 2 Stdn. mit 5 Tln. konz. Salzsäure (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 306; WA., WERNER, *A.* **300**, 283). — Kp: 207—208° (WA., WE.), 206° (KISHNER, Ж. **31**, 895; *C.* **1900** I, 654). D^{20}: 0,857 (WA., WE.); D_0^{20}: 0,8589 (KI., Ж. **31**, 895). n_D: 1,45940 (WA., WE.). $[\alpha]_D^t$: +14,71° (WA., BINZ, *A.* **276**, 324); $[\alpha]_D$: +14,87° (KI., Ж. **31**, 895). — Wird durch Oxydation mit wäßr. $KMnO_4$ und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in ein schwach rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) übergeführt (KI., Ж. **27**, 491; *Bl.* [3] **16**, 1286). Bei folgeweiser Einw. von Brom und Silberoxyd entsteht neben anderen Produkten ein Menthazin (KI., Ж. **31**, 896; *C.* **1900** I, 653; *J. pr.* [2] **64**, 125). Wird von HNO_3 viel leichter angegriffen als l-Menthylamin (S. 26); dabei entsteht als Hauptprodukt Menthen (KI., Ж.

[1]) Zur Konfiguration des Hauptbestandteils vgl. READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2212; **1927**. 2170.

27, 482; *Bl.* [3] **16**, 1285; WA., WERNER, *A.* **300**, 285). — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Prismen (aus Äther), Tafeln (aus Wasser); F: 189°; ziemlich leicht löslich in Wasser und Äther (WA., KU., *A.* **276**, 308). $[\alpha]_D^{17}$: +17,24° (in Wasser; p = 2,77) (WA., BINZ, *A.* **276**, 324). — $C_{10}H_{21}N + HBr$. Nädelchen (aus Wasser); schmilzt bei 225° unter schwacher Bräunung; schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser (WA., KU.). $[\alpha]_D^{18}$: +13,83° (in Wasser; p = 1,30) (WA., B.). — $C_{10}H_{21}N + HI$. F: 270° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser und Äther (WA., KU.). $[\alpha]_D^{18,5}$: +11,79° (in Wasser; p = 2,75) (WA., B.). — Nitrit. Blättchen (aus Äther); F: 110° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; sehr zersetzlich (KI., Ж. 27, 484; *Bl.* [3] **16**, 1285).

Trimethyl-d-menthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{29}ON = C_{10}H_{19}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch wiederholte folgeweise Behandlung von d-Menthylamin mit Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol; es liefert mit feuchtem Silberoxyd die Base (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 284). — Zerfällt beim Erhitzen in Menthen (Bd. V, S. 88), Trimethylamin und Wasser. — Jodid $C_{13}H_{28}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 160—161°.

Di-d-menthyl-amin $C_{20}H_{39}N = (C_{10}H_{19})_2NH$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von d-Menthylamin aus l-Menthon und Ammoniumformiat (KISHNER, Ж. **31**, 895; *C.* **1900 I**, 653). — Kp_{45}: 220—222°.

Benzal-d-menthylamin $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-Menthylamin und Benzaldehyd in Äther (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 311). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 42—43°.

Salicylal-d-menthylamin $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus d-Menthylamin und Salicylaldehyd (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 312). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 96—97°.

Formyl-d-menthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von d-Menthylamin mit Ameisensäure auf 200° im geschlossenen Rohr (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 309). Eine weitere Bildung s. im Artikel d-Menthylamin. — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 117,5° (WA., K.). Kp_{20}: 165—175° (WA., WERNER, *A.* **300**, 283). Schwer löslich in Äther und Essigester, sehr schwer in Ligroin (WA., WE.). $[\alpha]_D^{6}$: +54,11° (in Chloroform; p = 5,39); $[\alpha]_D^{17}$: +50,89° (in Essigester; p = 1,83) (WA., BINZ, *A.* **276**, 325). — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure, schwerer durch alkoh. Kali verseift (WA., K., *A.* **276**, 308; WA., WE., *A.* **300**, 283).

Acetyl-d-menthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Menthylamin und Acetanhydrid in Äther (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 310). — Prismen (aus Essigester). F: 168—169°; leicht löslich in Methylalkohol und Äther (WA., K.). $[\alpha]_D^{6}$: +50,57° (in Chloroform; p = 4,40); $[\alpha]_D^{19}$: +44,71° (in Essigester; p = 1,77) (WA., BINZ, *A.* **276**, 325). — Zur Verseifung ist 5—6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° nötig (WA., WERNER, *A.* **300**, 283).

Propionyl-d-menthylamin $C_{13}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Man mischt d-Menthylamin mit Propionsäureanhydrid und destilliert (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 310). — Krystalle (aus Essigester). F: 151° (W., K.). $[\alpha]_D^{6}$: +45,14° (in Chloroform; p = 5,51); $[\alpha]_D^{19}$: +40,45° (in Essigester; p = 1,84) (WA., BINZ, *A.* **276**, 325).

Butyryl-d-menthylamin $C_{14}H_{27}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Menthylamin und Buttersäureanhydrid (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 310). — F: 105—106° (W., K.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Essigester, sehr wenig in Äther und Ligroin (W., K.). $[\alpha]_D^{6}$: +40,59° (in Chloroform; p = 4,88); $[\alpha]_D^{19,5}$: +35,64° (in Essigester; p = 1,78) (W., BINZ, *A.* **276**, 325).

[d-Menthyl]-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 155—156° (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 284).

N-Allyl-N'-d-menthyl-thioharnstoff $C_{14}H_{26}N_2S = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus d-Menthylamin und Allylsenföl in Äther (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 311). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 110°. Leicht löslich in Methylalkohol.

g) ***Menthylamin aus invertiertem Menthon*** $C_{10}H_{21}N =$
$CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\ CH_2\cdot CH(NH_2)\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Sterisch nicht einheitlich[1]). — *B.* Aus dem schwach linksdrehenden Oxim eines durch Inversion von l-Menthon dargestellten, nicht einheitlichen (vgl. Bd. VII, S. 41) Menthonpräparates ($[\alpha]_D$: +21,6°) mit Natrium und Alkohol (ANDRES, ANDREJEW, NEGOWOROW, *B.* **25**, 620). — Flüssig. $Kp_{747,2}$: 206—207° (korr.). D_{20}^{20}: 0,8560. $[\alpha]_D$: —9,26° (0,539 g in 5 ccm Alkohol von 99%).

---

[1]) Zur Konfiguration des Hauptbestandteils vgl. READ, ROBERTSON, *Soc.* **1926**, 2213; **1927**, 2170.

h) ***Menthylamin aus „P-Menthon", „P-Menthylamin"***[1] $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_2\cdot CH(NH_2)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von P-Menthon (Bd. VII, S. 42) mit Ammoniumformiat im geschlossenen Rohr auf 190—200°, neben Formyl-P-menthylamin (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 123). Durch Reduktion von [P-Menthon]-oxim mit Natrium und Alkohol (M.). — Kp: 206—207°. $[\alpha]_D$: —32,12°. Zieht begierig CO_2 an. — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Nadeln (aus Essigester + absol. Alkohol). Schmilzt oberhalb 280°. $[\alpha]_D$: —37,20° (in 5%iger wäßr. Lösung). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol mit Wasser). F: 168° bis 169°. Fast unlöslich in Wasser.

Formyl-P-menthylamin $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g „P-Menthon" mit 6 g Ammoniumformiat im geschlossenen Rohr auf 190—200° neben „P-Menthylamin" (s. o.) (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 123). — Krystalle (aus Essigester). F: 117° bis 118°. $[\alpha]_D$: +53,37° (0,46 g in 10 ccm Chloroform).

Acetyl-P-menthylamin $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4 g Essigsäureanhydrid und 6 g „P-Menthylamin" in 15 ccm Essigester (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 126). — Krystalle (aus Essigester). F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig in Essigester, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —78,50° (0,49 g in 10 ccm Chloroform).

i) ***Inakt. Menthylamin aus Thymomenthon-oxim, Thymomenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH_2\cdot CH(NH_2)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des Thymomenthon-oxims (Bd. VII, S. 43) mit Natrium und Alkohol (BRUNEL, *C. r.* **140**, 794; *Bl.* [3] **33**, 570). — Farblose Flüssigkeit von starkem unangenehmem Geruch. Kp: 208°. Zieht begierig CO_2 an. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 168—169°; schwer löslich in Wasser und Alkohol.

5. ***4-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan, 4-Amino-p-menthan, tert. Menthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man setzt Menthen (Bd. V, S. 87) unter Kühlung mit überschüssigem Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff in Eisessig um, behandelt das entstandene tert. Menthylbromid bezw. -jodid in äther. Lösung mit Silbercyanat und verseift das erhaltene Öl mit Kalilauge (BAEYER, *B.* **26**, 2270). — Hydrochlorid. Krystallinisch. F: ca. 205°; löslich in Äther. — Chloroplatinat. Blättchen (aus Alkohol); zersetzt sich bei 235°.

Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 154,5° (B., *B.* **26**, 2271).

6. ***4¹-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexan, 8-Amino-p-menthan*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des 8-Nitro-p-menthans (Bd. V, S. 55) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **36**, 242; *C.* **1904** I, 1517). — Kp_{750}: 199—200°. D_0^0: 0,8690; D_0^{27}: 0,8451. n_D^{27}: 1,45622. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$.

7. ***3²-Amino-1-methyl-3-[3¹.3¹-dimetho-äthyl]-cyclopentan (?), Dihydro-α-fencholenamin*** $C_{10}H_{21}N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\CH_3\cdot HC\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?).

1-Chlor-3²-amino-1-methyl-3-[3¹.3¹-dimetho-äthyl]-cyclopentan (?), Hydrochlor-α-fencholenamin $C_{10}H_{20}NCl = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\CH_3\cdot ClC\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. (WALLACH, *A.* **263**, 138) oder methylalkoholische (W., JENCKEL, *A.* **269**, 372) Lösung von α-Fencholenamin (S. 40). — $C_{10}H_{20}NCl + HCl$. Krystalle (W.; W., J.). — $2C_{10}H_{20}NCl + 2HCl + PtCl_4$ (W.).

8. ***5-Amino-1.2-dimethyl-3-methoäthyl-cyclopentan, Thujamenthylamin*** $C_{10}H_{21}N = \begin{matrix}H_2N\cdot HC - CH_2\\CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des Thujamenthonoxims (Bd. VII, S. 47) (WALLACH, *A.* **323**, 354). — Kp: 198—200°. D: 0,8005. n_D: 1,4531. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Luftbeständig.

Acetylderivat $C_{12}H_{23}ON = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Thujamenthylamin mit Acetanhydrid (W., *A.* **323**, 354). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 128—129°.

---

[1]) Zur Bezeichnung „P" vgl. Bd. VII, S. 42 Anm.

Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thujamenthylamin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (W., *A.* **323**, 354). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107°.

Thujamenthylharnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol + Äther). F: 205—206° (W., *A.* **323**, 355).

9. ***3¹-Amino-1.1.2-trimethyl-3-äthyl-cyclopentan, Homodihydroisolauronamin*** $C_{10}H_{21}N = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot HC \cdot CH(CH_3) \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des Oxims des Isolauronolsäuremethylketons (Bd. VII, S. 89) mit Natrium in Alkohol (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 245; *C. r.* **130**, 40; *Bl.* [3] **23**, 114). — Flüssig. Kp_{760}: 190°. D^{15}: 0,9558. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Prismen. F: 230° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

10. ***1¹-Amino-1.1.2.2.3-pentamethyl-cyclopentan, Campholylamin, Campholamin*** $C_{10}H_{21}N = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Campholsäurenitril (Bd. IX, S. 36) mit Alkohol und Natrium (ERRERA, *G.* **22** II, 109). — Flüssig. Kp: 210°. Riecht ammoniakalisch, nach Knoblauch. Etwas löslich in Wasser. Starke Base. — Liefert mit salpetriger Säure „Campholalkohol" (Bd. VI, S. 46) und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bd. V, S. 106). — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $C_{10}H_{21}N + HNO_3$. Silberglänzende Blättchen. Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung.

Benzoylderivat $C_{17}H_{25}ON = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Campholamin mit Benzoylchlorid (ERRERA, *G.* **22** II, 112). — Nadeln (aus Petroläther). F: 98°. Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser.

N-Camphelyl-N'-campholyl-harnstoff $C_{20}H_{38}ON_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{17}$. *B.* Aus Campholamin und Camphelylisocyanat (S. 17) (ERRERA, *G.* **22** II, 113). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 259—260°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

11. ***Derivat, das sich entweder von 1¹-Amino-1.1.2.2.3-pentamethyl-cyclopentan*** $C_{10}H_{21}N = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ ***oder von 3¹-Amino-1.1.2.2.3-pentamethyl-cyclopentan*** $C_{10}H_{21}N = \begin{matrix} H_2N \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)_2$ ***ableitet.***

3¹-Chlor-1¹-benzamino- oder 1¹-Chlor-3¹-benzamino-1.1.2.2.3-pentamethyl-cyclopentan $C_{17}H_{24}ONCl = \begin{matrix} CH_2Cl \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot \begin{matrix} HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man schmilzt Benzoylcamphidin (Syst. No. 3047) vorsichtig mit PCl_5 zusammen, erhält $^1/_2$ Stde. im gelinden Sieden und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (v. BRAUN, *B.* **42**, 1432). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Fast unlöslich in kaltem Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, noch mehr in Benzol. $[\alpha]_D^{18,5}$: + 32,4° (1,2 g in 18 ccm Benzol). — Gibt beim Kochen mit Natriummethylat oder -äthylat Benzoylcamphidin.

12. ***Amin*** $C_{10}H_{21}N$ ***aus Isocampheroxim.*** Zur Konstitution vgl. Bd. VII, S. 90, Anm. 1. — *B.* Durch Reduktion des Isocampheroxims (Bd. VII, S. 90) mit Natrium in Alkohol (SPICA, *G.* **31** II, 287). — Farbloses Öl. Kp: 201°. — Das Hydrochlorid liefert mit $NaNO_2$ den Tetrahydro-isocampher (Bd. VI, S. 45). Das Phosphat gibt bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Bd. V, S. 106, No. 34). — Hydrochlorid. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser.

Harnstoff aus dem Amin $C_{10}H_{21}N$, $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus der wäßr. Lösung des Hydrochlorids (s. o.) mit Kaliumcyanat (SPICA, *G.* **31** II, 287). — Krystalle. F: 155°.

13. ***Sekundäres Amino-β-dekanaphthen*** $C_{10}H_{21}N = C_{10}H_{19} \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. MARKOWNIKOW, Ж. **30**, 604; *C.* **1899** I, 177. — *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. V, S. 56) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (RUDEWITSCH,

Ж. **30**, 600; *C.* **1899** I, 177). — Kp_{754}: 202—204° (R.). D_0^0: 0,8683; D_0^{20}: 0,85499 (R.). n_D^{20}: 1,45679 (R.). — Gibt durch Kochen mit Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung und Verseifung des entstehenden Salpetrigsäureesters mit KOH das Dekanaphthylen $C_{10}H_{18}$ (s. Bd. V, S. 56 unter β-Dekanaphthen) und ein bei 207—211° siedendes Gemisch von sekundärem und tertiärem Dekanaphthenalkohol (Bd. VI, S. 45, 46) (R.; vgl. M.). — Oxalat. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser, noch leichter in siedendem Alkohol (R.).

14. ***Tertiäres Amino-β-dekanaphthen*** $C_{10}H_{21}N = C_{10}H_{19}\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. MARKOWNIKOW, Ж. **30**, 604; *C.* **1899** I, 177. — *B.* Analog dem vorigen (RUDEWITSCH, Ж. **30**, 600; *C.* **1899** I, 177). — Farblose hygroskopische Flüssigkeit mit Ammoniakgeruch. Kp_{754}: 199—201° (R.). D_0^0: 0,8675; D_0^{20}: 0,85305 (R.). n_D^{20}: 1,45209 (R.). — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Würfel. Hygroskopisch (R.). — Oxalat. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (R.).

9. 2¹-Amino-1.2-dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexan, 2-Methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzylamin $C_{11}H_{23}N$ = $CH_3\cdot HC\langle{}^{CH_2 ——————— CH_2}_{CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot CH_2}\rangle CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-Δ^6-tetrahydrobenzylamin (S. 51) oder aus dem durch Einw. von PCl_5 auf 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzylamin (Syst. No. 1823) entstehenden 6-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzylamin durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 121976; *C.* **1901** II, 151). — Farbloses, coniinartig riechendes Öl. Kp: 226—228°.

Dimethyl-[2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-amin $C_{13}H_{27}N = C_{11}H_{21}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem durch Einw. von PCl_5 auf Dimethyl-[6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-amin (Syst. No. 1823) entstehenden Dimethyl-[6-chlor-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-amin durch Zinkstaub und Salzsäure in Eisessiglösung (H. F., D. R. P. 121976; *C.* **1901** II, 151). — Farbloses, coniinartig riechendes Öl. Kp_{15-16}: 118—120°.

Äthyl-[2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-amin $C_{13}H_{27}N = C_{11}H_{21}\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem durch Einw. von PCl_5 auf Äthyl-[6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-amin (Syst. No. 1823) entstehenden Äthyl-[6-chlor-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-amin durch Reduktion (H. F., D. R. P. 121976; *C.* **1901** II, 151). — Farbloses Öl. Kp: 135° bis 140°.

10. 3¹-Amino-1.1.2.2.4-pentamethyl-3-äthyl-cyclopentan, α-[2.2.3.3.5-Pentamethyl-cyclopentyl]-äthylamin $C_{12}H_{25}N$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ | \\ (CH_3)_2C—C(CH_3)_2 \end{matrix}\rangle CH\cdot CH\langle{}^{NH_2}_{CH_3}$. *B.* Bei der Reduktion von α-Desoxymesityloxydoxim (Bd. VII, S. 141) mit Natrium und Alkohol (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 319). — $C_{12}H_{25}N + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol mit Äther). F: 214—215°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — $C_{12}H_{25}N + HBr$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 187—188°. — $2C_{12}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2. Monoamine $C_nH_{2n-1}N$.

1. 3-Amino-cyclopropen-(1), [Cyclopropen-(2)-yl]-amin C_3H_5N = $\begin{matrix} HC \\ \| \\ HC \end{matrix}\rangle CH\cdot NH_2$. Über Verbindungen, die vielleicht als Ammoniumderivate $\begin{matrix} HC \\ \| \\ HC \end{matrix}\rangle CH\cdot N(R_3)\cdot OH$ aufzufassen sind, vgl. Bd. IV, S. 150, 151.

2. 3 oder 4-Amino-cyclopenten-(1), [Cyclopenten-(2 oder 3)-yl]-amin C_5H_9N = $\begin{matrix} H_2N\cdot HC\cdot CH \\ | \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\rangle CH$ oder $\begin{matrix} H_2C\cdot CH \\ | \\ H_2N\cdot HC\cdot CH_2 \end{matrix}\rangle CH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf Chlorcyclopenten (Bd. V, S. 62) (KRAEMER,

Spilker, *B.* **29**, 557; Noeldechen, *B.* **33**, 3348). — Siedet gegen 102—104° (K., S.). — $2C_5H_9N + 2HCl + PtCl_4$ (K., S.).

3. **4-Amino-cyclohexen-(1), [Cyclohexen-(3)-yl]-amin, Δ^3-Tetrahydroanilin** $C_6H_{11}N = H_2N \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH$. *B.* Entsteht neben 4-Amino-cyclohexanol-(1) (Syst. No. 1823) und Dihydrobenzol beim Erwärmen des Dihydrochlorids des 1.4-Diamino-cyclohexans (Syst. No. 1741) in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade (Noyes, Ballard, *B.* **27**, 1449; *Am.* **16**, 451). — $2C_6H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelbe Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in heißem absol. Alkohol.

4. **Amine** $C_7H_{13}N$.

1. ***3-Amino-cyclohepten-(1), [Cyclohepten-(2)-yl]-amin*** $C_7H_{13}N = {H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH \atop H_2C \cdot CH_2 —— CH_2}{>}CH$. *B.* Aus 10 g Cyclohepten-(2)-carbonsäure-(1)-amid (Bd. IX, S. 45) und einer aus 16,1 g KOH und 11,5 g Br in 258 g Wasser bereiteten Kaliumhypobromitlösung unter Kühlung (Willstätter, *A.* **317**, 243). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{724}: 166° (korr.). Leicht flüchtig mit Ätherdampf. Löst beträchtliche Mengen Wasser. Ist schwer löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heißem Wasser. — Zieht aus der Luft CO_2 an. Reduziert sofort Permanganat in schwefelsaurer Lösung. — $C_7H_{13}N + HCl$. Nadeln oder Platten (aus Alkohol + Äther). F: 172—174° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol. — $C_7H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Bronzegelber Niederschlag. F: 120—121° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Aceton. Zersetzt sich etwas beim Umkrystallisieren. — $2C_7H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallblättchen (aus Wasser). F: 208—210° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure.

3-Dimethylamino-cyclohepten-(1), Dimethyl-[cyclohepten-(2)-yl]-amin, Δ^2-des-Methyltropan $C_9H_{17}N = C_7H_{11} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-cycloheptan (Bd. V, S. 29) und Dimethylamin in Benzol bei 140° (Willstätter, *A.* **317**, 223). Aus 3-Brom-cyclohepten-(1) (Bd. V, S. 65) und Dimethylamin in Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (W., *A.* **317**, 290). Bei der trocknen Destillation von Trimethyl-[cyclohepten-(2)-yl]-ammoniumhydroxyd, neben Cycloheptadien-(1.3) (Bd. V, S. 115) (W., *A.* **317**, 254). — Narkotisch und stechend riechendes Öl. Kp_{731}: 188° (korr.); D_4^{14}: 0,8842 (W., *A.* **317**, 225). Schwer löslich in Wasser, die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen (W., *A.* **317**, 226). — Entfärbt in schwefelsaurer Lösung Permanganat (W., *A.* **317**, 226). Lagert Chlorwasserstoff an unter Bildung von 2 oder 3-Chlor-1-dimethylamino-cycloheptan (S. 8) (W., *A.* **317**, 227). Mit Brom in Eisessig entsteht 2.3-Dibrom-1-dimethylamino-cycloheptan (S. 9) (W., *A.* **317**, 228). — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 162—163°; leicht löslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **317**, 227). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Prismen oder Blättchen (aus Wasser). F: 94—95°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (W., *A.* **317**, 226). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen oder Spieße (aus Wasser). F: 177° bis 178° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser; sehr leicht löslich in kalter (15%iger) Salzsäure (W., *A.* **317**, 226).

Trimethyl-[cyclohepten-(2)-yl]-ammoniumhydroxyd, Δ^2-des-Methyltropan-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}ON = C_7H_{11} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch erschöpfende Methylierung von [Cyclohepten-(2)-yl]-amin mit Methyljodid (Willstätter, *A.* **317**, 246). Das Jodid entsteht ferner aus Dimethyl-[cyclohepten-(2)-yl]-amin und Methyljodid in Aceton (W., *A.* **317**, 229). — Die aus dem Jodid in Wasser durch Ag_2O erhaltene Ammoniumbase gibt bei der Destillation Cycloheptadien-(1.3) (W., *A.* **317**, 230) und Dimethyl-[cyclohepten-(2)-yl]-amin (W., *A.* **317**, 254). — Salze. Jodid $C_{10}H_{20}N \cdot I$. Tafeln oder Pyramiden (aus Aceton). F: 162—163° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol, ziemlich leicht in (35—40 Tln.) heißem Aceton (W., *A.* **317**, 230). — Chloroaurat $C_{10}H_{20}N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen und Nädelchen (aus Alkohol). F: 143—144,5°; ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol (W., *A.* **317**, 230).

2. ***4-Amino-cyclohepten-(1), [Cyclohepten-(3)-yl]-amin*** $C_7H_{13}N = {H_2N \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \atop H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2}{>}CH$.

4 - Dimethylamino - cyclohepten - (1), Dimethyl - [cyclohepten - (3) - yl] - amin, Δ^2-des-Methyltropan („**Methylhydrotropidin**") $C_9H_{17}N = C_7H_{11}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Δ^4-des-Methyltropan (s. u.) durch Reduktion von des-Methyltropin

$$\begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2\text{——}CH \\ (CH_3)_2N\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH(OH) \end{array} \Big\rangle CH$$

(Syst. No. 1824) mit Natrium in alkoh. Lösung (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 295). Bei der Reduktion von 2-Brom-tropan-brommethylat (s. Formel I) (Syst. No. 3047) mit Zink und Schwefelsäure oder mit Natriumamalgam (W., *A.* **317**, 297). Neben etwas Tropan (Syst. No. 3047) durch Destillation der durch Einw. von frisch gefälltem Silberoxyd auf das Tropanjodmethylat (Syst. No. 3047) entstandenen stark alkal. Lösung der Ammoniumbase (W., *A.* **317**, 276, 293; vgl. W., *B.* **30**, 726; **31**, 1543). — Öl von

$$\text{I.}\quad \begin{array}{lll} H_2C\text{—}CH_2\text{———}CH_2 \\ \quad\;|\quad\; N(CH_3)_2Br\;\; CH_2 \\ H_2C\text{—}CH_2\text{———}CHBr \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{lll} BrHC\text{—}CH_2\text{———}CH_2 \\ \quad\;|\quad\; N(CH_3)_2Br\;\; CH_2 \\ H_2C\text{—}CH_2\text{———}CH_2 \end{array}$$

unangenehmem, an Coniin erinnerndem Geruch. Kp: 188° (korr.); D_4^{14}: 0,8899 (W., *A.* **317**, 298). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen (W., *A.* **317**, 298). — Entfärbt in schwefelsaurer Lösung $KMnO_4$ sofort (W., *A.* **317**, 298). Gibt mit Chlorwasserstoff 4-Chlor-1-dimethylamino-cycloheptan (S. 9) (W., *A.* **317**, 328). Addition von Brom und Umlagerung des entstandenen Dibromids führt zum 6-Brom-tropan-brommethylat (s. Formel II) (Syst. No. 3047) (W., *A.* **317**, 352, 364). Verwandelt sich beim Kochen nicht in ein Isomeres und erleidet durch Kochen mit Salzsäure keine Spaltung (W., *B.* **30**, 725). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln und Blättchen (W., *A.* **317**, 300). — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 157—158°; schwer löslich in Wasser (W., *A.* **317**, 300). — $C_9H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Prismen. Schmilzt bei 77,5—78,5° und zersetzt sich bald darauf; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (W., *A.* **317**, 299). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 191—193°; sehr wenig löslich in Salzsäure, beim Kochen damit nicht veränderlich (W., *A.* **317**, 298).

Trimethyl-[cyclohepten-(3)-yl]-ammoniumhydroxyd, Δ^2-des-Methyltropan-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}ON = C_7H_{11}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Behandeln von Dimethyl-[cyclohepten-(3)-yl]-amin mit CH_3I in Alkohol-Äther (W., *B.* **30**, 726). — Die aus dem Jodid in wäßr. Lösung durch Ag_2O erhaltene Ammoniumbase zerfällt beim Destillieren in Cycloheptadien-(1.3) (Bd. V, S. 115) und Trimethylamin (W., *B.* **30**, 727; *A.* **317**, 212). — Salze. Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. Nadeln (aus absol. Alkohol), Tafeln (aus Methylalkohol). Schmilzt je nach dem Erhitzen bei 236—240° unter Zersetzung (W., *B.* **30**, 727; *A.* **317**, 300). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und kaltem Methylalkohol, unlöslich in Äther (W., *B.* **30**, 726). — Chloroaurat $C_{10}H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen und schmilzt bei ca. 135° unter Gasentwicklung; unlöslich in kaltem Wasser (W., *B.* **30**, 727).

3. ***5-Amino-cyclohepten-(1), [Cyclohepten-(4)-yl]-amin*** $C_7H_{13}N =$

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH \\ H_2N\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array} \Big\rangle CH.$$

5-Dimethylamino-cyclohepten-(1), Dimethyl-[cyclohepten-(4)-yl]-amin, Δ^4-des-Methyltropan $C_9H_{17}N = C_7H_{11}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus $\Delta^{2,4(?)}$-des-Methyltropidin (S. 52) mit Natrium in alkoh. Lösung (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 285). — Ähnlich dem Tropidin riechende Base. Kp: 189° (korr.); D_4^{15}: 0,8866 (W., *A.* **317**, 286). — Gibt mit Chlorwasserstoff 4-Chlor-1-dimethylamino-cycloheptan (S. 9) (W., *A.* **317**, 320). Durch Addition von Brom entsteht ein Dibromid, das sich schon beim Eindampfen der ätherischen Lösung in 2-Brom-tropan-brommethylat (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3047) umlagert (W., *A.* **317**, 353). Jod in Chloroform liefert direkt 2-Jod-tropan-jodmethylat (Syst. No. 3047) (W., *A.* **317**, 357). — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe pleochromatische Nadeln (aus Wasser). F: 163—165°; löslich in 7—7,5 Tln. siedenden Wassers, leicht löslich in heißem Alkohol (W., *A.* **317**, 289). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 178—179° (Zers.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, siedendem Alkohol und kalter verd. Salzsäure; löslich in 7,7—7,8 Tln. siedenden Wassers (W., *A.* **317**, 287). Beim Verdunsten der Lösung in warmer konz. Salzsäure scheidet sich ein Platinsalz $C_{18}H_{38}N_2Cl_6Pt$ [sechsseitige Tafeln] ab (W., *A.* **317**, 288). Beim längeren Erhitzen oder beim wiederholten Abdampfen seiner Lösungen entsteht ein krystallinisches, platinreicheres Umwandlungsprodukt [F: 155—160° (Zers.)], das sich nicht in das ursprüngliche Salz zurückverwandeln läßt (W., *A.* **317**, 288).

$$\begin{array}{lll} H_2C\text{—}CH_2\text{———}CH_2 \\ \quad\;|\quad\; N(CH_3)_2Br\;\; CH_2 \\ H_2C\text{—}CH_2\text{———}CHBr \end{array}$$

Trimethyl-[cyclohepten-(4)-yl]-ammoniumhydroxyd, Δ^4-des-Methyltropan-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}ON = C_7H_{11}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Methylierung von Δ^4-des-Methyltropan mittels CH_3I (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 289). — Die aus dem Jodid in wäßr. Lösung durch Ag_2O erhaltene Ammoniumbase gibt bei der Destillation Cycloheptadien-(1.3) (Bd. V, S. 115). — Jodid $C_{10}H_{20}N\cdot I$. Prismen. F: 226—227° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, sehr wenig in Aceton.

3-Chlor-5-dimethylamino-cyclohepten-(1), Dimethyl-[3-chlor-cyclohepten-(4)-yl]-amin $C_9H_{16}NCl = C_7H_{10}Cl\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus des-Methyltropin

$$\begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ (CH_3)_2N\cdot HC—CH_2—CH(OH) \end{matrix}\!\!>\!CH$$

(Syst. No. 1824) durch überschüssige Salzsäure (WILLSTÄTTER, *A.* **326**, 9). — $2C_9H_{16}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 161° (Zers.).

4. ***Tropilenamin*** $C_7H_{13}N = C_7H_{11}\cdot NH_2$. *B.* Man vermischt Tropilen (Bd. VII, S. 54) mit der molekularen Menge Phenylhydrazin und reduziert das erhaltene rohe Phenylhydrazon mit Natriumamalgam in alkoh.-essigsaurer Lösung (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 247). — Öl. Kp_{724}: 163° (Quecksilber im Dampf bis 60°). Schwer löslich in Wasser. Löst in der Kälte bis zum gleichen Gewicht Wasser, die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Ist in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat sehr unbeständig. Zieht aus der Luft CO_2 an. — Überführung in Suberon gelang nicht. — $C_7H_{13}N + HCl$. Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 190—191° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser. — $2C_7H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen unscharf bei 227—229° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5. Amine $C_8H_{15}N$.

1. ***5-Amino-cycloocten-(1), [Cycloocten-(4)-yl]-amin*** $C_8H_{15}N = H_2N\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH$.

5-Dimethylamino-cycloocten-(1), Dimethyl-[cycloocten-(4)-yl]-amin, Δ^4-des-Dimethylgranatanin $C_{10}H_{19}N = C_8H_{13}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation einer konz. wäßr. Lösung von N-Methyl-granatanin-hydroxymethylat (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3047) (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **38**, 1988). — Stark narkotisch riechendes Öl. $Kp_{14,5}$: 89,5—92°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. D_4^0: 0,916. Leicht löslich in ca. 260 Tln. kalten Wassers. — Ist in schwefelsaurer Lösung gegen $KMnO_4$ unbeständig. Wird von Natrium und Alkohol nicht reduziert. — Pikrat. Prismen. F: 155°. Schwer löslich. — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt bei 178—180° unter Zersetzung.

$$\begin{matrix} H_2C—CH——CH_2 \\ H_2C \quad N(CH_3)_2\cdot OH \quad CH_2 \\ H_2C—CH——CH_2 \end{matrix}$$

Trimethyl-[cycloocten-(4)-yl]-ammoniumhydroxyd, Δ^4-des-Dimethylgranatanin-hydroxymethylat $C_{11}H_{23}ON = C_8H_{13}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Die aus dem Jodid in wäßr. Lösung durch Ag_2O erhaltene Ammoniumbase liefert bei der Destillation Trimethylamin, Δ^4-des-Dimethylgranatanin, Cyclooctadien-(1.5) (Bd. V, S. 116) (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **38**, 1979) und geringere Mengen eines Bicyclooctens (Bd. V, S. 120) (W., V., *B.* **40**, 960, 961, 964; vgl. W., KAMETAKA, *B.* **41**, 1482). — Jodid $C_{11}H_{22}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 264° unter Zersetzung; sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Chloroform; löslich in 1—1½ Tln. heißen Alkohols bezw. in ca. 3 Tln. kalten Alkohols (W., V., *B.* **38**, 1988).

2. ***5-Amino-1.1-dimethyl-2-methylen-cyclopentan (?), Aminoinfracampholen*** $C_8H_{15}N = \begin{matrix}H_2C\cdot C(:CH_2) \\ H_2C\cdot CH(NH_2)\end{matrix}>C(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Infracampholensäureamid (Bd. IX, S. 61) mit Brom und Natronlauge (FORSTER, *Soc.* **79**, 119). — Farbloses, stechend riechendes Öl. Kp_{754}: 158—160°. D^{14}: 0,8770. n_D^{14}: 1,4748. Zieht CO_2 an. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 213°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 213°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 238—240°.

Benzaminoinfracampholen $C_{15}H_{19}ON = C_8H_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 105°; leicht löslich in Essigester und Alkohol, schwer in Petroläther (FORSTER, *Soc.* **79**, 119).

Ureidoinfracampholen $C_9H_{16}ON_2 = C_8H_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Aminoinfracampholen-hydrochlorid und Kaliumcyanat (FORSTER, *Soc.* **79**, 120). — Nadeln. F: 182°.

6. Amine $C_9H_{17}N$.

1. ***5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexen-(3), Isophorylamin*** $C_9H_{17}N$ = $HC\!\!<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot CH_2}{CH(NH_2)\cdot CH_2}\!\!>\!\!C(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 7 g Natrium in die Lösung von 5 g Isophoronoxim (Bd. VII, S. 66) in 70 g Alkohol (KERP, *A.* **290**, 141; vgl. KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 221). — Wasserhelle, sich bald bräunende Flüssigkeit. Kp_{19}: 81—85° (KERP, M., *A.* **299**, 221 Anm.); Kp_{10}: 77° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 191). — Hydrochlorid. Krystalle; zersetzt sich bei ca. 200° unter Bräunung; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und trocknem Äther (KN.). — Oxalat $2C_9H_{17}N + C_2H_2O_4$. Silberglänzende Schuppen (aus Alkohol); schmilzt bei 224—225° unter Zersetzung (KERP).

Benzoylderivat $C_{16}H_{21}ON = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Isophorylamin unter Eiskühlung (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 192). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln.

Isophorylharnstoff $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Isophorylamin und Kaliumcyanat (KERP, *A.* **290**, 142). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 185°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

2. ***3¹-Amino-1.1.2.3-tetramethyl-cyclopenten-(2), β-Aminocampholen*** $C_9H_{17}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CH_2}{(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)}\!\!>\!\!C\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandlung des β-Campholensäureamids (Bd. IX, S. 70) mit Kaliumhypobromit (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 107; *Bl.* [3] **21**, 973). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kp: 185°. D^{15}: 0,8778. n_D: 1,4770. Geruch ammoniakalisch. — $C_9H_{17}N + HCl$. Lange Nadeln. F: 194—195°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 228—229°. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich oberhalb 200°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Oxalyl-bis-β-aminocampholen $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_9H_{15}$. *B.* Aus β-Aminocampholen und Oxalsäurediäthylester (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 107; *Bl.* [3] **21**, 978). — Nadeln. F: 111—112°.

Harnstoff aus β-Aminocampholen $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des β-Aminocampholens und Kaliumcyanat (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 107; *Bl.* [3] **21**, 978). — F: 108—109°.

3. ***5¹-Amino-1.1.2.5-tetramethyl-cyclopenten-(2), α-Aminocampholen*** $C_9H_{17}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2}{HC\text{——}CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH_2\cdot NH_2$.

a) ***Aktives α-Aminocampholen*** $C_9H_{17}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2}{HC\text{——}CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Kaliumhypobromit auf das Amid der rechtsdrehenden α-Campholensäure (Bd. IX, S. 71) (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 108; *Bl.* [3] **21**, 973). — Flüssig. Kp: 185°. D^{15}: 0,8795. n_D: 1,4797. — Wird durch Einw. von siedender Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) rasch in NH_4I und einen anscheinend mit Campholen (Bd. V, S. 81) identischen Kohlenwasserstoff gespalten. — $C_9H_{17}N + HCl$. Kleine Prismen (aus absol. Alkohol mit Äther). F: 253° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Salzsäure. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 219° (Zers.). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb; sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Akt. Oxalyl-bis-α-aminocampholen $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_9H_{15}$. *B.* Aus akt. α-Aminocampholen und Oxalsäurediäthylester (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 108; *Bl.* [3] **21**, 977). — Nadeln. F: 131°.

Harnstoff aus akt. α-Aminocampholen $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des akt. α-Aminocampholens und Kaliumcyanat (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 108; *Bl.* [3] **21**, 977). — Blättchen (aus Benzol mit Petroläther). F: 119—120°.

b) ***Inakt. α-Aminocampholen*** $C_9H_{17}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2}{HC\text{——}CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Amid der inakt. α-Campholensäure (Bd. IX, S. 73) durch Einw. von Brom und Natronlauge (BLANC, DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 697; *Bl.* [3] **31**, 385). Entsteht neben einer nicht entfernbaren Verunreinigung durch Reduktion des inakt. α-Campholytsäurenitrils (Bd. IX, S. 61) mit Natrium und Alkohol (B., D.). — Kp: 184°.

Inakt. **Oxalyl-bis-α-aminocampholen** $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_9H_{15}$. F: 133—134° (B., D., *C. r.* **138**, 697; *Bl.* [3] **31**, 385).

Harnstoff aus inakt. α-Aminocampholen $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 115° bis 116° (B., D., *C. r.* **138**, 697; *Bl.* [3] **31**, 385).

c) *α-Aminocampholen aus Infracampholensäurenitril* $C_9H_{17}N$ = $CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2$ / HC——CH_2 >$CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (wahrscheinlich ganz oder teilweise racemisiert). *B.* Man reduziert Infracampholensäurenitril (Bd. IX, S. 61) mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad, versetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure und übersättigt nach Abdestillieren des Alkohols und Ausäthern mit Kaliumhydroxyd (BLANC, *Bl.* [3] **23**, 697, 701). — Kp: 185—186°. — Das Oxalylderivat schmilzt bei 131—132°, der Harnstoff bei 118—120°.

4. *α-Camphoceenamin* $C_9H_{17}N = C_8H_{13} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben dem isomeren β-Camphoceenamin durch Reduktion des (nicht einheitlichen) Camphoceensäurenitrils (Bd. IX, S. 55) mit Natrium und Alkohol; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der Hydrochloride aus Alkohol-Äther (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 176). — Bewegliche, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 204—205°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit organischen Mitteln. Absorbiert energisch CO_2. — $C_9H_{17}N + HCl$. Krystallinisch (aus absol. Alkohol mit wasserfreiem Äther). Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Ledergelb; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Oxalyl-bis-α-camphoceenamin $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_9H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{15}$. *B.* Aus α-Camphoceenamin und Oxalsäurediäthylester (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 176). — Nädelchen. F: 148°. Sehr wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Alkohol.

Harnstoff aus α-Camphoceenamin $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-Camphoceenamins und Kaliumcyanat (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 176). — Nadeln (aus Benzol). F: 118°. Löslich in Alkohol und heißem Benzol, sehr wenig löslich in kaltem Benzol und Petroläther.

5. *β-Camphoceenamin* $C_9H_{17}N = C_8H_{13} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei α-Camphoceenamin. — Kp: 195° (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 177). Zeigt sonst das gleiche physikalische Verhalten wie α-Camphoceenamin. — $C_9H_{17}N + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol mit wasserfreiem Äther). F: 175—176°. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 178°. Schwer löslich in verd. Alkohol.

Oxalyl-bis-β-camphoceenamin $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_9H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{15}$. *B.* Aus β-Camphoceenamin und Oxalsäurediäthylester (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 177). — F: 106—107°.

Harnstoff aus β-Camphoceenamin $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des β-Camphoceenamins und Kaliumcyanat (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 177). — F: 106—107°.

6. *4-Amino-2-methyl-bicyclo-[1.2.3]-octan* $C_9H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 866. — *B.* Aus dem Oxim des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanons-(4) (Bd. VII, S. 70) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4847). — Kp_9: 76—77°. D^{20}: 0,940. n_D: 1,49097. — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 206°.

$H_2C \cdot CH$—$CH \cdot CH_3$ / CH_2 CH_2 / $H_2C \cdot CH$—$CH \cdot NH_2$

7. *2-Amino-1.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan*, „π-Norbornylamin“ $C_9H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von inakt. Santenon-oxim (Bd. VII, S. 71) mit Natrium in Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 127). — Erstarrt beim Abkühlen; bei Handwärme flüssig. Kp_{10}: 69°. D^{20}: 0,9163. n_D^{20}: 1,47642. — Hydrochlorid. F: 272° (Zers.). — Oxalat. Zersetzt sich bei 280°. — Pikrat. F: 208°.

$H_2C \cdot C(CH_3)$—$CH \cdot NH_2$ / $CH \cdot CH_3$ / $H_2C \cdot CH$——CH_2

8. *3-Amino-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphenilylamin* $C_9H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Camphenilonoxim (Bd. VII, S. 72) durch Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (KOMPPA, *A.* **366**, 75). — Campherartige Masse von intensivem, an etwas angefaulte Fischeingeweide und zugleich an Bornylamin erinnerndem Geruch. F: 90—92°. Siedet bei 185—185,5° (im Wasserstoffstrome). Zieht rasch CO_2 aus der Luft an. — $C_9H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 200°. Leicht löslich in Äther. — Pikrat $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207°. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe, dünne, tetraederähnliche Krystalle mit abgeschnittenen Ecken. Schwärzt sich bei 230—235°, ohne zu schmelzen.

H_2C—CH—$C(CH_3)_2$ / CH_2 / H_2C—CH—$CH \cdot NH_2$

Camphenilylharnstoff $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Camphenilylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung beim Erwärmen (KOMPPA, *A.* **333**, 77). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 167,5—168°.

9. ***Amin*** $C_9H_{17}N = C_9H_{15}\cdot NH_2$ ***aus Fenchocamphoceensäurenitril.*** *B.* Durch Reduktion von Fenchocamphoceensäurenitril (Bd. IX, S. 62) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, NEUMANN, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **315**, 290). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$.

Harnstoff aus dem Amin $C_9H_{17}N$ (aus Fenchocamphoceensäurenitril) $C_{10}H_{18}ON_2 = C_9H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 131—132° (W., N., *C.* **1899** II, 1052; *A.* **315**, 290).

10. ***Amin*** $C_9H_{17}N = C_9H_{15}\cdot NH_2$ ***aus Fenchocamphoronoxim.*** *B.* Aus dem Oxim des Dd-Fenchocamphorons (Bd. VII, S. 72) in amylalkoh. Lösung mit Natrium (WALLACH, NEUMANN, *A.* **315**, 290). — Kp: 196—199°; erstarrt bei starker Abkühlung. — $C_9H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser), wahrscheinlich krystallwasserhaltig. Luftbeständig. Etwas löslich in Äther.

11. ***Amin*** $C_9H_{17}N = C_9H_{15}\cdot NH_2$ ***aus Pinen.*** *B.* Man erhitzt das durch Zersetzung der Pinen-Verbindung $C_{10}H_{16} + 2CrO_2Cl_2$ mit Wasser erhältliche Keton $C_9H_{14}O$ (Bd. VII, S. 73) 12 Stdn. mit der doppelten Menge Ammoniumformiat auf 165° und zerlegt die entstandene Formylverbindung durch 15-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **93**, 293). — Farbloses Öl von unangenehmem Geruch. Leicht mit Wasserdampf flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_9H_{17}N + HCl$. Weiße Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther. — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

7. Amine $C_{10}H_{19}N$.

1. ***3-Amino-1.1.4-trimethyl-cyclohepten-(6), Dihydroeucarvylamin*** $C_{10}H_{19}N = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{——}CH\text{═══}CH\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten (vgl. WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 96, 115) aus Eucarvoxim (Bd. VII, S. 152) mit Natrium und Alkohol (BAEYER, *B.* **27**, 3487). — Öl. Kp_{40}: 116—117° (W., LÖHR, *A.* **305**, 239). — Hydrochlorid. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs (W., L.).

Benzoyl-dihydroeucarvylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dihydroeucarvylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAEYER, *B.* **27**, 3487). — Nadeln (aus Essigester). F: 155—156°. Schwer löslich in Äther.

Dihydroeucarvyl-harnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dihydroeucarvylamin-hydrochlorid mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat in Wasser (WALLACH, LÖHR, *C.* **1898** I, 573; *A.* **305**, 240). — F: 122—126°.

Benzolsulfonyl-dihydroeucarvylamin $C_{16}H_{23}O_2NS = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dihydroeucarvylamin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **33**, 559). — Längliche Täfelchen. F: 103—105°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Bildet mit Ätzalkalien keine Salze.

2. ***2-Amino-1-methyl-3-methoäthenyl-cyclohexan, 2-Amino-m-menthen-(8(9)), Vestrylamin*** $C_{10}H_{19}N = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{————}CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\end{matrix}\!>\!CH\cdot C\!\begin{matrix}\nearrow CH_2 \\ \searrow CH_3\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BAEYER, *B.* **31**, 1405. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen von Carylamin (S. 42) mit HCl (B., *B.* **27**, 3486). — Das Hydrochlorid zerfällt beim Erhitzen in NH_4Cl und Carvestren (Bd. V, S. 125) (B., *B.* **27**, 3488).

3. ***6-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(1), 6-Amino-p-menthen-(1)*** $C_{10}H_{19}N = CH_3\cdot C\!\begin{matrix}\nearrow CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ \searrow\!\!\searrow CH\text{————}CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Oxim des d-Carvotanacetons (Bd. VII, S. 75) mit Zinkstaub in Eisessig (HARRIES, JOHNSON, *B.* **38**, 1834). — Basisch campherartig riechendes Öl. Kp_{14}: 89°. D^{20}: 0,8896. n_D^{20}: 1,47957. α_D^{20}: +104° 40′ (l = 10 cm). — Gibt, mit Phosphorsäure im Vakuum destilliert, α-Phellandren (Bd. V, S. 129).

4. ***1¹-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2), 7-Amino-p-menthen-(2), Δ^2-Tetrahydrocuminylamin*** $C_{10}H_{19}N = H_2N\cdot CH_2\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{—}CH_2 \\ CH\text{═}CH\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **343**, 39.

— *B.* Neben Cuminylamin (Syst. No. 1706) bei der Reduktion des Nitro-β-phellandrens (Bd. V, S. 132) in alkoh. Lösung mit Natrium (W., *A.* **340**, 7; vgl. PESCI, *G.* **18**, 228). Aus dem Oxim des Tetrahydrocuminaldehyds (Bd. VII, S. 77) durch Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung (W., *A.* **343**, 38). — Hydrochlorid. Unlöslich in Äther, löslich in Methylalkohol (W., *A.* **340**, 7).

Δ^2-Tetrahydrocuminyl-harnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Δ^2-Tetrahydrocuminylamins und Kaliumcyanat (WALLACH, *A.* **340**, 8). — Breite Lamellen (aus Essigester). F: 160—161°. Schwer löslich in Essigester. $[\alpha]_D^{?}$: +58,566° (in Alkohol; p = 8,4437).

5. ***2-Amino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3), 2-Amino-p-menthen-(3),*** „Carvenylamin" $C_{10}H_{19}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(NH_2)\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Carvenon-imid (Bd. VII, S. 79) bei der Einw. von Aluminiumamalgam auf die Oxime des Carvenons (Bd. VII, S. 79) in Äther (HARRIES, MAJIMA, *B.* **41**, 2525). — Kp_{10}: 86—89°. D_4^{20}: 0,8762. n_D^{20}: 1,46966. Mol.-Refr.: H., M. — Bei der trocknen Destillation des Phosphates entsteht als Hauptprodukt p-Menthadien-(1.3). — Hydrochlorid. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Nitrat. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Saures Oxalat. Schmilzt unscharf gegen 120°.

6. ***2-Amino-1-methyl-4-methoäthenyl-cyclohexan, 2-Amino-p-menthen-(8(9)), Dihydrocarvylamin*** $C_{10}H_{19}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(NH_2)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C{<}{CH_2 \atop CH_3}$.

a) ***Rechtsdrehendes Dihydrocarvylamin und linksdrehendes Dihydrocarvylamin*** $C_{10}H_{19}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(NH_2)\text{—}CH_2}{>}CH\cdot C{<}{CH_2 \atop CH_3}$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 20 g gewöhnlichem d- bezw. l-Carvoxim (Bd. VII, S. 156, 157) in 175 ccm absol. Alkohol binnen $^1/_2$ Stde. 25 g Natrium und destilliert mit Wasserdampf (WALLACH, *A.* **275**, 121). Man erhitzt je 10 g d- bezw. l-Carvon (Bd. VII, S. 153, 157) 5—6 Stdn. mit 11 g Ammoniumformiat auf 180—200° und verseift das entstandene Formylderivat durch 3—4-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge (WA., *A.* **275**, 120). — Flüssig. Kp: 218—220°; Kp_{15}: 93—95°; D^{20}: 0,8875; n_D: 1,48168; optisch aktiv im Sinn des Ausgangsmaterials; zieht CO_2 an (WA., *A.* **275**, 120, 121). — Das Hydrochlorid zerfällt bei der trocknen Destillation in NH_4Cl, Terpinen (Bd. V, S. 126) und Cymol (WA., *B.* **24**, 3986; *A.* **275**, 125); ist das Hydrochlorid völlig trocken, so enthält das Destillationsprodukt nur wenig Terpinen (WA., *A.* **368**, 14). Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade führt zu 2-Amino-p-menthanol-(8) (?) (Syst. No. 1823) (WILLSTÄTTER, *A.* **326**, 6 Anm.). Das durch Eindampfen einer wäßr. Lösung der Base mit überschüssiger Phosphorsäure erhältliche saure Phosphat liefert bei der trocknen Destillation im Vakuum ein p-Menthadien-(2.4?) (Bd. V, S. 131) und Terpinen enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch (HARRIES, *A.* **328**, 322; H., MAJIMA, *B.* **41**, 2520). Neutralisiert man die Base in wäßr. Lösung mit Phosphorsäure, dampft ein und destilliert, so besteht das Destillat überwiegend aus α-Terpinen (Bd. V, S. 126) (WA., *A.* **368**, 14). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung entstehen Dipenten und Dihydrocarveol (Bd. VI, S. 63) (WA., *A.* **275**, 128). — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Schmilzt bei ca. 183—184°, zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur; unlöslich in Äther (WA., *A.* **275**, 123, 126).

Aktives Acetyl-dihydrocarvylamin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von aktivem Dihydrocarvylamin mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, *A.* **275**, 122). — Krystalle (aus viel heißem Wasser). F: 132°.

Aktives Benzoyl-dihydrocarvylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 181—182° (WALLACH, *A.* **275**, 123).

Aktiver Dihydrocarvyl-harnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 184—186° (WALLACH, *C.* **1898** I, 573).

Aktives Benzolsulfonyl-dihydrocarvylamin $C_{16}H_{23}O_2NS = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dihydrocarvylamin mit Benzolsulfochlorid und überschüssiger Natronlauge (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **33**, 558). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 132°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Liefert beim Digerieren mit Ätzalkalien keine Salze.

b) ***Inakt. Dihydrocarvylamin*** $C_{10}H_{19}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH(NH_2)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C{<}{CH_2 \atop CH_3}$ (Racemform der unter a) beschriebenen akt. Formen).

Inaktiver Dihydrocarvyl-harnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Vereinigung der beiden aktiven Formen (vgl. WALLACH, *A.* **275**, 125). — F: 178—180° (WALLACH, *C.* **1898** I, 573).

7. ***3-Amino-1-methyl-4-methoäthenyl-cyclohexan, 3-Amino-p-menthen-(8(9)), Isopulegylamin*** $C_{10}H_{19}N = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{CH_2\cdot CH(NH_2)}>CH\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\ne CH_2}{\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem bei 121° schmelzenden Oxim des linksdrehenden Isopulegons (Bd. VII, S. 85) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **289**, 347; **365**, 248). — Krystallinisch; schmilzt gegen 50°; Kp: 205—210°; zieht lebhaft CO_2 an (W., *A.* **289**, 348). — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Isopulegol (Bd. VI, S. 85) (W., *A.* **365**, 248). — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Weißes Pulver (W., *A.* **365**, 248). — Saures Oxalat $C_{10}H_{19}N + C_2H_2O_4 + H_2O$. Leicht löslich (W., *A.* **266**, 348).

Isopulegylharnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von salzsaurem Isopulegylamin mit Kaliumcyanat in Wasser (WALLACH, *A.* **266**, 349; **365**, 248). — Krystalle (aus Wasser). F: 104—105°.

8. ***3²-Amino-1-methyl-3-dimethoäthyl-cyclopenten-(1 oder 5), Fencholenamin***, auf Grund der konstitutiven Beziehung zur α-Fencholensäure zweckmäßig als ***α-Fencholenamin*** (vgl. WALLACH, Terpene u. Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 551) zu bezeichnen, $C_{10}H_{19}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2}{CH_3\cdot C{=}CH}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\cdot CH_2}{CH_3\cdot C\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 25 g rechtsdrehendem α-Fencho-nitril (Bd. IX, S. 67), gelöst in 125 g Alkohol, mit 15 g Natrium (WALLACH, JENCKEL, *A.* **266**, 369; vgl. W., *A.* **263**, 138). — Flüssig. Kp: 205°; zieht leicht CO_2 an (W., J.). — Liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure α-Fencholenalkohol (Bd. VI, S. 68) und Fenchelen (Bd. V, S. 142) (W., J.; W., *A.* **300**, 310). Liefert mit Chlorwasserstoff in Äther oder Methylalkohol das Hydrochlorid des Hydrochlor-α-fencholenamins (S. 30) (W., *A.* **263**, 138; W., J.). — $C_{10}H_{19}N + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser) (W., J.). — $2C_{10}H_{19}N + H_2SO_4$. Blättchen (aus 4 Tln. heißem Wasser). Leicht löslich in verd. Schwefelsäure (W., J.).

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Fencholenamin und Essigsäureanhydrid in Äther (WALLACH, JENCKEL, *A.* **266**, 373). — Dickflüssig. Kp_{21}: 180°.

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Fencholenamin nach SCHOTTEN-BAUMANN (W., J., *A.* **269**, 373). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88—89°.

9. ***5-Amino-1.2-dimethyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1), Isothujylamin*** $C_{10}H_{19}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\text{——}C(CH_3)}{H_2C\cdot CH(NH_2)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des Isothujons (Bd. VII, S. 89) mit Alkohol und Natrium (WALLACH, *A.* **286**, 97). — Kp: 200—201°; D^{20}: 0,865; n_D^{20}: 1,468; zieht sehr langsam CO_2 an (W.). — Geht beim Behandeln seiner Lösungen in Säuren mit Wasserdampf unter Abspaltung von NH_3 leicht in Isothujen (Bd. V, S. 141) über (W., FRITZSCHE, *A.* **366**, 275). — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Chloroform-Petroläther). F: 180° bis 181° (W.). — Nitrat. F: 163°; schwer löslich (W.).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 127—128° (WALLACH, FRITZSCHE, *A.* **336**, 275).

Isothujylharnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Isothujylamin mit Kaliumcyanat (WALLACH, *A.* **286**, 98). — F: 158—159°.

10. ***3²-Amino-1.1.2-trimethyl-3-äthyl-cyclopenten-(2), β-[2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-äthylamin, β-Camphylamin*** $C_{10}H_{19}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\text{——}CH_2}{(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Campholensäure-nitril (Bd. IX, S. 70) mit Natrium und Alkohol (TIEMANN, *B.* **30**, 245). — Kp: 196—198° (T.); Kp: 205,5—206,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **61**, 312). D_{20}^{20}: 0,8697 (P.). Magnetische Drehung: P. Gleicht sonst dem α-Camphylamin (s. u.) (T.). — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ (T.).

11. ***5¹-Amino-1.1.2-trimethyl-5-äthyl-cyclopenten-(2), β-[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-äthylamin, α-Camphylamin*** $C_{10}H_{19}N = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{——}CH_2}{CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem α-Campholensäure-nitril (Bd. IX, S. 72) mit Zink und HCl (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* **18**, 1634), besser mit Alkohol und Natrium (G., SCHULHOF, *B.* **18**, 3297; **19**, 708; TIEMANN, *B.* **28**, 3008). — Flüssig. Kp: 194—196° (G., SCH.; T.); Kp_{25}: 111—112° (T.);

Kp_{12}: 95—95,5° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 211). $D_4^{17,8}$: 0,8736; $n_\alpha^{17,8}$: 1,46992; $n_D^{17,8}$: 1,47284; $n_\gamma^{17,8}$: 1,48555 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 218). α_D: +6° (l = 10 cm) (T.). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1536,9 Cal.; bei konstantem Druck 1539,2 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 413). Zieht CO_2 an (G., SCH.). — Kondensiert sich beim Kochen mit Diacetbernsteinsäurediäthylester in Eisessiglösung zu N-α-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3276) (BÜLOW, *B.* **38**, 190). — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser (G., K.). — $2C_{10}H_{19}N + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen; ziemlich löslich in kaltem Wasser (G., SCH., *B.* **19**, 710). — $2C_{10}H_{19}N + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Blättchen (aus Wasser); zersetzt sich bei ca. 70° unter Schwärzung (G., SCH., *B.* **19**, 711). — Saures Oxalat $C_{10}H_{19}N + C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Wasser); F: 194° (Zers.); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (G., SCH., *B.* **19**, 710). — Pikrat. Hellgelbe Nädelchen; sintert bei 190°, F: 194° (Zers.) (G., SCH., *B.* **19**, 711). — $C_{10}H_{19}N + HCl + AuCl_3$ (T.). — $C_{10}H_{19}N + HCl + HgCl_2$. Blättchen (aus Wasser); leicht löslich in heißem Wasser (G., SCH., *B.* **19**, 710). — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + TlCl_3$. Nädelchen (aus Salzsäure) (RENZ, *B.* **35**, 1114). — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ (G., K.). Goldgelbe Blättchen (aus HCl-haltigem Alkohol); zersetzt sich über 200°, ohne zu schmelzen; fast unlöslich in kaltem und warmem Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem HCl-haltigem Alkohol (G., SCH., *B.* **19**, 709).

Dimethyl-α-camphylamin $C_{12}H_{23}N = C_{10}H_{17}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des Trimethyl-α-camphyl-ammoniumhydroxyds (s. u.) neben anderen Produkten (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 1462). — Fischähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 215°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Aceton). — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Trimethyl-α-camphyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{27}ON = C_{10}H_{17}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus α-Camphylamin und Methyljodid in Gegenwart von Methylalkohol und Kaliumhydroxyd; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 1462). — Die Base gibt bei der Destillation 1.1.2-Trimethyl-5-äthenyl-cyclopenten-(2) (Bd. V, S. 141) neben Trimethylamin und Dimethyl-α-camphylamin. — Jodid $C_{13}H_{26}N\cdot I$. Prismen. F: 285° (Zers.); schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Benzoyl-α-camphylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Camphylamin und Benzoylchlorid in Äther (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* **19**, 711). — Prismen (aus Ligroin). F: 75—77°.

α-Camphyl-harnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Camphylamin und Kaliumcyanat in Wasser (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **67**, 736). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther.

N.N'-Di-α-camphyl-harnstoff $C_{21}H_{36}ON_2 = CO(NH\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* Aus α-Camphylisocyanat beim Erhitzen mit Wasser (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **67**, 737). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°.

α-Camphyl-dithiocarbamidsäure $C_{11}H_{19}NS_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Aus α-Camphylamin, CS_2 und Natronlauge (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* **19**, 713). — $NaC_{11}H_{18}NS_2 + 3H_2O$. Weiße Blättchen (aus sehr verd. Natronlauge). Zersetzt sich bei 100°. Löslich in kaltem Wasser. — α-Camphylaminsalz $C_{10}H_{19}N + C_{11}H_{19}NS_2$. Weißer Niederschlag (aus Benzol mit Ligroin). Sintert bei 110°, schmilzt bei 116°.

α-Camphyl-isocyanat, α-Camphyl-carbonimid $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{17}\cdot N{:}CO$. *B.* Man suspendiert 25 g α-Camphyl-harnstoff in 400 ccm Wasser + 60 ccm HCl und versetzt ohne Kühlung mit Natriumnitrit bis zum Verschwinden der Grünfärbung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **67**, 736). — Öl. — Liefert mit Aminen die entsprechenden Harnstoffe.

α-Camphyl-isothiocyanat, α-Camphyl-senföl $C_{11}H_{17}NS = C_{10}H_{17}\cdot N{:}CS$. *B.* Man fügt zur alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. α-Camphylamin und 1 Mol.-Gew. CS_2 2 At.-Gew. Jod, versetzt dann mit mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und oxydiert nochmals mit 2 At.-Gew. Jod (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 831). Entsteht in geringer Menge beim Kochen des α-camphyldithiocarbamidsauren α-Camphylamins mit Mercurichloridlösung (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* **19**, 714). — Kp_{25}: 160° (v. B., R.).

N-Benzolsulfonyl-α-camphylamin $C_{16}H_{23}O_2NS = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Camphylamin und Benzolsulfochlorid (SSOLONINA, Ж. **31**, 652; *C.* **1899** II, 868). — Ist in n-Natronlauge unlöslich; in konzentrierteren Laugen scheidet sich ein schwer lösliches Natriumsalz ab (DUDEN, *B.* **33**, 479).

12. ***3-Amino-1.1.2.2.4-pentamethyl-cyclopenten-(3), [2.2.3.3.5-Pentamethyl-cyclopenten-(5)-yl]-amin*** $C_{10}H_{19}N = \begin{matrix} H_2N\cdot C\cdot C(CH_3)_2 \\ \Vert \\ CH_3\cdot C \text{---} CH_2 \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$.

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Acetimino-1.1.2.2.4-pentamethyl-cyclopentan, Bd. VII, S. 47.

13. ***2-Amino-bicyclo-[0.4.4]-decan, 1-Amino-naphthalin-dekahydrid, Dekahydro-α-naphthylamin, α-Naphthanamin*** $C_{10}H_{19}N$ =
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 - - - CH_2$. *B.* Aus dem Oxim des α-Naphthanons (Bd. VII, S. 91) mit Natrium und absol. Alkohol (LEROUX, *C. r.* **144**, 982; *A. ch.* [8] **21**, 530). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 96—97°. Zieht begierig CO_2 an. — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton), die sich mit der Zeit in gut ausgebildete Prismen verwandeln. Schmilzt gegen 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{10}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Nadeln (aus siedendem Alkohol).

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dekahydro-α-naphthylamin und Essigsäureanhydrid in äther. Lösung (L., *C. r.* **144**, 983; *A. ch.* [8] **21**, 532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°; sublimiert von 125° ab. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther.

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195°; sublimiert gegen 150° (L., *C. r.* **144**, 983; *A. ch.* [8] **21**, 532).

14. ***3-Amino-bicyclo-[0.4.4]-decan, 2-Amino-naphthalin-dekahydrid, Dekahydro-β-naphthylamin, β-Naphthanamin*** $C_{10}H_{19}N$ =
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$. *B.* Aus dem Oxim des β-Naphthanons (Bd. VII, S. 91) mit Natrium und Alkohol (L., *C. r.* **141**, 47; *A. ch.* [8] **21**, 533). — Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{15}: 112°. Zieht begierig CO_2 an. — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Prismen (aus Essigester). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°.

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthanamin und Acetanhydrid in Äther (L., *A. ch.* [8] **21**, 535). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°, leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform.

15. ***2-Amino-3.7.7-trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptan, Carylamin*** $C_{10}H_{19}N$ =
$CH_3 \cdot HC \cdot CH(NH_2) \cdot CH$
$H_2C — CH_2 — CH$ $>C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BAEYER, *B.* **31**, 1405. — *B.* Aus dem Oxim des rechtsdrehenden Carons (Bd. VII, S. 92) mit Alkohol und Natrium (B., *B.* **27**, 3485). — Sättigt man die Lösung in verd. Alkohol mit Chlorwasserstoff und verdampft auf dem Wasserbad, so hinterbleibt salzsaures Vestrylamin (S. 38) (B., *B.* **27**, 3486). Mit Phenylsenföl entsteht der bei 145—146° schmelzende N-Caryl-N'-phenyl-thioharnstoff (Syst. No. 1636) (B., *B.* **27**, 3486). — Hydrochlorid. Weiß, krystallinisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B., *B.* **27**, 3486).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carylamin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (BAEYER, *B.* **27**, 3486). — Prismen (aus Essigester). F: 123°.

16. ***3-Amino-4-methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan, Thujylamin***
$C_{10}H_{19}N$ = $H_2N \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CH_3)_2$ / $CH_3 \cdot HC \cdot HC — CH_2$. Die sterischen Isomerie-Möglichkeiten sind hier die gleichen wie bei Thujylalkohol (Bd. VI, S. 68). Beschrieben sind 3 Präparate, deren sterische Einheitlichkeit fraglich ist; bei den durch Erhitzen von Thujon mit Ammoniumformiat erhaltenen Präparaten ist auch die Konstitution fraglich (vgl. WALLACH, *A.* **286**, 96; Terpene und Camphor, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 509, Zeile 4 v. o.).

a) ***α-Thujylamin*** $C_{10}H_{19}N$ = $H_2N \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CH_3)_2$ / $CH_3 \cdot HC \cdot HC — CH_2$ (?). *B.* Durch Erhitzen von α-Thujon (Bd. VII, S. 92) mit Ammoniumformiat und Verseifen der entstandenen Formylverbindung (WALLACH, *A.* **272**, 109). — Kp: 198—199°. — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

b) ***β-Thujylamin aus β-Thujon*** $C_{10}H_{19}N$ = $H_2N \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CH_3)_2$ / $CH_3 \cdot HC \cdot HC — CH_2$ (?). *B.* Durch Erhitzen von β-Thujon (Bd. VII, S. 93) mit Ammoniumformiat und Verseifen der entstandenen Formylverbindung (KONDAKOW, SKWORZOW, *J. pr.* [2] **69**, 178). — Kp_{764}: 198—205°. Kp_{14}: 75—90°. D^{17}: 0,876. n_D: 1,46782. $[\alpha]_D$: +22,34°. — Bei der trocknen Destillation des salzsauren Salzes entsteht Isothujen (Bd. V, S. 141). — Hydrochlorid. F: 210—214°. $[\alpha]_D^{16}$: +32,67° (in Alkohol).

c) *β-Thujylamin aus [β-Thujon]-oxim, Tanacetylamin* $C_{10}H_{19}N$ = $H_2N\cdot HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CH(CH_3)_2$ / $CH_3\cdot HC\cdot HC—CH_2$. *B.* Durch Reduktion des Oxims des β-Thujons (Bd. VII, S. 94) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **25**, 3345; WALLACH, *A.* **286**, 96; TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 2278). — Betäubend coniinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 195° (W.; T.); Kp_{14}: 80,5° (S.). D^{20}: 0,8743 (S.), 0,8735 (W.); D_4^{20}: 0,8712 (T.). n_D^{20}: 1,462 (S.), 1,4608 (W.). $[\alpha]_D$: +101,00° (T.). Zieht aus der Luft CO_2 an (S.; W.). — Das Hydrochlorid liefert bei der trocknen Destillation Isothujen (Bd. V, S. 141) (S.). — $C_{10}H_{19}N+HCl$ (S.). F: 260—261° (W.). — Nitrat. Krystalle (aus Wasser); F: 167—168°; ziemlich schwer löslich in Wasser (W.). $[\alpha]_D$: +82,03° (in Wasser, c = 1,947) (T.). — Carbonat. F: 106—107° (W.).

Dimethyl-β-thujylamin $C_{12}H_{23}N = C_{10}H_{17}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Trimethyl-β-thujyl-ammoniumhydroxyd (s. u.) neben anderen Produkten (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 2280). — Flüssig. Kp: 213,5—214°. D_4^{20}: 0,8606. $[\alpha]_D$: +141,76°. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich. — $2C_{12}H_{23}N+2HCl+PtCl_4$. Orangerotes Krystallpulver (aus Alkohol).

Trimethyl-β-thujyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{27}ON = C_{10}H_{17}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus β-Thujylamin und CH_3I; es liefert mit Silberoxyd die Base (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 2278). — Gibt bei der trocknen Destillation Thujen (Bd. V, S. 142), Trimethylamin und Wasser; daneben entsteht Dimethyl-β-thujylamin (s. o.) und Methylalkohol. — Jodid $C_{10}H_{17}\cdot N(CH_3)_3\cdot I$. Prismen (aus Chloroform mit Methylalkohol). $[\alpha]_D$: +42,61° (in Chloroform, c = 3,979).

β-Thujyl-isothiocyanat, β-Thujyl-senföl $C_{11}H_{17}NS = C_{10}H_{17}\cdot N:CS$. Kp_{14}: 126—128° (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 832).

17. *3-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan, Dihydropinylamin, Pinocamphylamin* $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von inakt. Pinocamphonoxim (Bd. VII, S. 95) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **313**, 367). Aus Nitrosopinen (Bd. VII, S. 160) mit Natrium und siedendem Amylalkohol (TILDEN, SHEPHEARD, *Soc.* **89**, 1561). — Farblose, nach Pinylamin riechende Flüssigkeit. Kp: 198—199° (T., SH.). Zieht CO_2 an (W.). — Mit salpetriger Säure entsteht Pinocampheol (Bd. VI, S. 70) (T., SH.). — $C_{10}H_{19}N+HCl$. Wasserfreie Krystalle (aus Alkohol), Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser); schmilzt über 300° unter Zersetzung; sublimiert leicht; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (T., SH.). — $C_{10}H_{19}N+HNO_3$. Prismen (aus Wasser); beginnt bei 176° sich zu zersetzen, schmilzt bei 180° unter Gasentwicklung; mäßig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (T., SH.). — Oxalat $2C_{10}H_{19}N+C_2H_2O_4$. Platten (aus verd. Alkohol). F: 275°; schwer löslich in Wasser (T., SH.). — Pikrat $C_{10}H_{19}N+C_6H_3O_7N_3$. Platten (aus verd. Alkohol); F: 208°; ziemlich schwer löslich in Wasser (T., SH.). — $2C_{10}H_{19}N+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Platten (aus Alkohol); unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (T., SH.).

$H_2N\cdot HC—CH(CH_3)\cdot CH$ / H_2C / H_2C —— $CH—C(CH_3)_2$

Acetylderivat $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Pinocamphylamin mit Acetanhydrid (TILDEN, SHEPHEARD, *Soc.* **89**, 1562). — Nadeln (aus Petroläther). F: 108—110° (T., SH.), 120° (WALLACH, *A.* **313**, 368).

Benzoylderivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pinocamphylamin mit Benzoylchlorid und Kalilauge (T., SH., *Soc.* **89**, 1562). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

Pinocamphylharnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Pinocamphylamin und Kaliumcyanat beim Erwärmen in wäßr. Lösung (T., SH., *Soc.* **89**, 1562). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204° (WALLACH, *A.* **313**, 367; T., SH.).

2-Chlor-3-dimethylamino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptan, Dimethyl-chlordthydropinylamin $C_{12}H_{22}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pinennitrosochlorid (Bd. V, S. 153) und Methylmagnesiumjodid in Äther neben Methylpinonoxim (Bd. VII, S. 139) (TILDEN, STOKES, *Soc.* **87**, 837). — Krystalle (aus Äther). — Liefert mit alkoh. Kalilauge Dimethylpinylamin (S. 54). — $C_{12}H_{22}NCl+HCl$. Nadeln.

$(CH_3)_2N\cdot HC—CCl(CH_3)\cdot CH$ / H_2C / H_2C —— $CH—C(CH_3)_2$

18. *2-Amino-1.3.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Fenchylamin* $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. Bekannt sind zwei enantiostereoisomere Formen und Derivate der zugehörigen Racemform.

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot NH_2$ / CH_2 / $H_2C\cdot CH$ —— $C(CH_3)_2$

a) ***Linksdrehendes Fenchylamin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Oxim des d-Fenchons (Bd. VII, S. 98) durch Reduktion (WALLACH, BINZ, *A.* **276**, 318; vgl. W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 542). Das Formylderivat entsteht bei 6-stdg. Erhitzen von je 5 g d-Fenchon mit 5 g Ammoniumformiat auf 220—230° im geschlossenen Rohr; man verseift es durch mehrstündiges Kochen mit konz. Salzsäure (W., *A.* **263**, 140; W., GRIEPENKERL, *A.* **266**, 358). — Farblose Flüssigkeit, deren Geruch an Piperidin und Bornylamin erinnert; Kp: 195°; D^{22}: 0,9095 (W., *A.* **263**, 141). $[\alpha]_D^{24,5}$: —24,89° (W., B.). Zieht rasch CO_2 an (W., *A.* **263**, 141). — Liefert beim Umsetzen in essigsaurer Lösung mit $NaNO_2$ neben Cineol, d-Limonen und Dipenten hauptsächlich Dl-Fenchen (Bd. V, S. 162) (W., VIRCK, *A.* **362**, 177). — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Prismen (aus verdunstendem Alkohol oder Wasser) (W., *A.* **263**, 142). Leicht löslich in Äther (W., G.). — $C_{10}H_{19}N + HI$. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser und verd. Alkohol (W., G.). — $C_{10}H_{19}N + HNO_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in konz. Natriumnitritlösung; zersetzt sich bei 100—115° in wäßr. Lösung bei andauerndem Kochen (W., G.). — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Wasserhaltige Prismen (aus Wasser); wird über Schwefelsäure wasserfrei (W., *A.* **263**, 142).

$H_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot NH_2$
CH_2
$H_2C \cdot CH —— C(CH_3)_2$

Methylfenchylamin $C_{11}H_{21}N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und Methyljodid in Äther (WALLACH, LÜHRIG, *A.* **266**, 366). — Flüssig. Kp: 201—202°. $D^{20,5}$: 0,8905. $n_D^{20,5}$: 1,46988. — $C_{11}H_{21}N + HCl$. Prismen. Unlöslich in Äther. — $2C_{11}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$.

Benzalfenchylamin $C_{17}H_{23}N = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und Benzaldehyd (WALLACH, GRIEPENKERL, *A.* **269**, 363). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 42°. $[\alpha]_D^{5}$: + 73,23 (in Chloroform, p = 5,77) (W., BINZ, *A.* **276**, 320). — $C_{17}H_{23}N + HCl$. Sehr hygroskopisch (W., G.). — $2C_{17}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nädelchen (W., G.).

[2-Oxy-benzal]-fenchylamin, Salicylalfenchylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von linksdrehendem Fenchylamin mit Salicylaldehyd (WALLACH, LÜHRIG, *A.* **266**, 363). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. $[\alpha]_D^{5}$: + 66,59° (in Chloroform, p = 4,97) (W., B., *A.* **276**, 320).

[2-Methoxy-benzal]-fenchylamin $C_{18}H_{25}ON = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und 2-Methoxy-benzaldehyd in Methylalkohol (W., B., *A.* **276**, 321). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 56°. $[\alpha]_D^{4}$: + 58,98° (in Chloroform, p = 5,56).

[4-Oxy-benzal]-fenchylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und 4-Oxy-benzaldehyd in Methylalkohol (W., B., *A.* **276**, 321). — Weiße Krystalle. F: 175°. Schwer löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{10}$: + 72,00° (in Chloroform, p = 1,28).

[4-Methoxy-benzal]-fenchylamin, Anisalfenchylamin $C_{18}H_{25}ON = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und Anisaldehyd in Methylalkohol (W., B., *A.* **276**, 321). — Weiße Krystalle (aus Methylalkohol). F: 54—55°. $[\alpha]_D^{11}$: + 78,10° (in Chloroform, p = 4,97).

Formylfenchylamin $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CHO$. *B.* s. o. beim linksdrehenden Fenchylamin. — Atlasglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114° (W., B., *A.* **276**, 318). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem und heißem Wasser (W., *A.* **263**, 140). $[\alpha]_D^{11}$: —36,95° (in Chloroform, p = 3,99) (W., B.).

Acetylfenchylamin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von linksdrehendem Fenchylamin mit Acetanhydrid (WALLACH, GRIEPENKERL, *A.* **266**, 361). — Krystalle (aus Äther). F: 98° (W., G., *A.* **266**, 361). $[\alpha]_D^{8}$: —46,62° (in Chloroform, p = 4,59) (W., BINZ, *A.* **276**, 319).

Propionylfenchylamin $C_{13}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und Propionsäureanhydrid in Petroläther (WALLACH, BINZ, *A.* **276**, 319). — Krystallinisch (aus Benzol mit Petroläther). F: 123°. $[\alpha]_D^{8}$: —53,16° (in Chloroform, p = 5,0).

Butyrylfenchylamin $C_{14}H_{25}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und Buttersäureanhydrid (W., B., *A.* **276**, 319). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 77,5°. $[\alpha]_D^{4}$: —53,14° (in Chloroform, p = 1,793).

Benzoylfenchylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und Benzoylchlorid in Äther (WALLACH, GRIEPENKERL, *A.* **266**, 361). — Krystalle (aus Äther). F: 133—135°.

Oxalyl-bis-fenchylamid, N.N'-Difenchyl-oxamid $C_{22}H_{36}O_2N_2 = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus linksdrehendem Fenchylamin und Oxalester (WALLACH, LÜHRIG, *A.* **269**, 365). — Prismen oder Platten (aus Alkohol). F: 188°.

Fenchylcarbamidsäure $C_{11}H_{19}O_2N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Das Fenchylaminsalz entsteht beim Einleiten von CO_2 in eine alkoh. Lösung von linksdrehendem Fenchylamin

(WALLACH, LÜHRIG, *A*. **266**, 366). — Fenchylaminsalz $C_{10}H_{19}N + C_{11}H_{19}O_2N$. Krystalle (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Fenchylharnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des linksdrehenden Fenchylamins durch kurzes Kochen mit Kaliumcyanat in Wasser (WALLACH, GRIEPENKERL, *A*. **266**, 359). — Nadeln (aus viel Wasser oder verd. Alkohol). F: 170—171°.

N.N'-Difenchyl-thioharnstoff $C_{21}H_{36}N_2S = (C_{10}H_{17}\cdot NH)_2CS$. *B.* Wird erhalten, wenn man das aus linksdrehendem Fenchylamin und CS_2 in Äther entstehende Fenchylaminsalz der Fenchyl-dithiocarbamidsäure längere Zeit mit Alkohol kocht (WALLACH, GRIEPENKERL, *A*. **266**, 360). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 210°.

β-[Fenchylimino]-buttersäure-äthylester bezw. β-[Fenchylamino]-crotonsäure-äthylester $C_{16}H_{27}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von Acetessigsäureäthylester mit linksdrehendem Fenchylamin (WALLACH, LÜHRIG, *A*. **269**, 365).

N-Nitroso-N-methyl-fenchylamin $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Methylfenchylamins (S. 44) und $NaNO_2$ in Wasser (WALLACH, LÜHRIG, *A*. **266**, 368). — Krystalle (aus Alkohol mit Eiswasser). F: 52—53°.

b) ***Rechtsdrehendes Fenchylamin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 20 g [l-Fenchon]-oxim (Bd. VII, S. 100), gelöst in 100 ccm absol. Alkohol, mit 25 g Natrium (WALLACH, *A*. **272**, 105). Das Formylderivat entsteht beim Erhitzen von l-Fenchon mit Ammoniumformiat; man verseift es durch Kochen mit konz. Salzsäure (W., *A*. **272**, 105; vgl. W., *A*. **263**, 140; W., GRIEPENKERL, *A*. **266**, 358). — Rechtsdrehend (W., *A*. **272**, 106).

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot NH_2$
CH_2
$H_2C\cdot CH-\quad C(CH_3)_2$

Benzalfenchylamin $C_{17}H_{23}N = C_{10}H_{17}\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. F: 42° (WALLACH, *A*. **272**, 106). — $[\alpha]_D^{17}$: —62,1° (in Methylalkohol, p = 2,63).

[2-Oxy-benzal]-fenchylamin, Salicylalfenchylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von rechtsdrehendem Fenchylamin und Salicylaldehyd in Methylalkohol (WALLACH, *A*. **272**, 107). — F: 95°. Linksdrehend.

c) ***Inaktives Fenchylamin*** $C_{10}H_{19}N =$

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot NH_2$
CH_2
$H_2C\cdot CH—C(CH_3)_2$

Benzalfenchylamin $C_{17}H_{23}N = C_{10}H_{17}\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vereinigung der optisch aktiven Komponenten (WALLACH, *A*. **272**, 108). — Öl.

[2-Oxy-benzal]-fenchylamin, Salicylalfenchylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Vereinigung der optisch aktiven Komponenten (WALLACH, *A*. **272**, 108). — F: 64—65°.

19. ***2-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 2-Amino-camphan*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. Existiert in zwei diastereoisomeren, als Bornylamin und Neobornylamin bezeichneten Formen, die beide sterisch dem d-Campher entsprechen.

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot NH_2$
$C(CH_3)_2$
$H_2C\cdot CH—CH_2$

a) ***Bornylamin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Ein Gemisch von Bornylamin mit dem diastereoisomeren Neobornylamin erhält man durch Erhitzen von Campher (Bd. VII, S. 101) mit Ammoniumformiat auf 220—240° und Verseifen des entstandenen Formylderivates (LEUCKART, BACH, *B*. **20**, 104; WALLACH, GRIEPENKERL, *A*. **269**, 347; vgl. FORSTER, *Soc*. **73**, 386). Ein Gemisch von Bornylamin und Neobornylamin entsteht ferner bei der Reduktion von Campheroxim (Bd. VII, S. 112) mit Amylalkohol und Natrium (L., BACH, *B*. **20**, 110; KONOWALOW, Ж. **33**, 46; *C*. **1901** I, 1002; vgl. FO., *Soc*. **73**, 386) sowie durch elektrolytische Reduktion von Campheroxim (TAFEL, PFEFFERMANN, *B*. **35**, 1515; D. R. P. 141346; *C*. **1903** I, 1162). Bornylamin im Gemisch mit nur sehr wenig Neobornylamin entsteht durch Reduktion von 2-Brom-2-nitro-camphan (Bd. V, S. 101) (FO., *Soc*. **77**, 264). — Zur Isolierung des Bornylamins verwertet man die geringere Löslichkeit des salzsauren Bornylamins in Wasser (FO., *Soc*. **73**, 390). — Campherartige, piperidinähnlich riechende Masse. F: 163°; sublimierbar; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kalten organischen Flüssigkeiten; $[\alpha]_D^{17}$: +45,5° (1,0124 g in 25 ccm absol. Alkohol) (FO., *Soc*. **73**, 391). $[\alpha]_D^{20}$: +47,22° (in Alkohol, p = 5,0557) (FRANKLAND, BARROW, *Soc*. **95**, 2022). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol); schmilzt nicht bis 320°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther; $[\alpha]_D^{17}$: +22,7° (1,0746 g in 25 ccm absol. Alkohol) (FO., *Soc*. **73**, 392); $[\alpha]_D^{20}$: +22,73° (in Alkohol, p = 4,868) (FR., BAR.); $[\alpha]_D$: +23,2° (in 2%iger alkoh. Lösung), +27,7° (in Wasser); die wäßr. Lösung schmeckt intensiv

bitter (Fo., HART-SMITH, *Soc.* 85, 1153). — Hydrobromid. Nadeln (aus Wasser); schmilzt nicht bis 260°; leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol; $[\alpha]_D$: +20,4° (in 1%iger alkoh. Lösung) (Fo., H.-S.). — Hydrojodid. Prismen (aus Wasser); dissoziiert beim Kochen der wäßr. Lösung; $[\alpha]_D$: +16,0° (in 3,5%iger alkoh. Lösung) (Fo., H.-S.). — Sulfat. Blättchen (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser; $[\alpha]_D$: +21,3° (in 2%iger alkoh. Lösung) (Fo., H.-S.). — $2C_{10}H_{19}N + H_3PO_4$. Nadeln; unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, liefert beim Erhitzen im CO_2-Strom Bornylamin (Fo., ATTWELL, *Soc.* 85, 1195). — Nitrat. Nadeln (aus Wasser); F: 240° (Zers.); leicht löslich in siedendem Wasser und kaltem absol. Alkohol; $[\alpha]_D$: +21,0° (in 1,5%iger alkoh. Lösung) (Fo., H.-S.). — Rhodanid $C_{10}H_{19}N + CHNS$. Nadeln (aus Wasser); F: 178°; verwandelt sich oberhalb 178° in N.N'-Dibornyl-thioharnstoff (Fo., A.). — Pikrat. Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol); bräunt sich bei ca. 240°; F: 257° (Zers.) (Fo., *Soc.* 73, 394). — Salz der Campheroximessigsäure (Bd. VII, S. 115) $C_{10}H_{19}N + C_{12}H_{19}O_3N$. Prismen (aus Essigester); F: 208° (Zers.); schwer löslich in kaltem Essigester; $[\alpha]_D^{16}$: +3,16° (Fo., H.-S.). — Benzoat. Nadeln (aus Wasser); F: 178—179°; $[\alpha]_D$: +17,1° (in 2%iger alkoh. Lösung) (Fo., H.-S.). — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe sechsseitige Tafeln (aus HCl-haltigem Alkohol); zersetzt sich von ca. 270° ab; sehr wenig löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Alkohol, leicht in heißem HCl-haltigem Alkohol (Fo., *Soc.* 73, 393).

Methylbornylamin $C_{11}H_{21}N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* 80 g salzsaures Bornylamin, in 500 ccm Alkohol gelöst, werden mit 45 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und 30 g CH_3I versetzt; nach 12 Stunden erhitzt man und fügt dabei allmählich noch 50 g CH_3I hinzu; die Base wird in Form des Nitrosamins isoliert (FORSTER, *Soc.* 75, 941). Man erhitzt Benzalbornylamin mit überschüssigem Methyljodid 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 120—150° und zersetzt die erhaltene Verbindung $C_{18}H_{26}NI$ (S. 47) durch siedenden feuchten Essigester in Benzaldehyd und jodwasserstoffsaures Methylbornylamin (F., *Soc.* 75, 942, 1152, 1153). — Öl. Kp_{750}: 205°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. D^{21}: 0,9075. $[\alpha]_D^{21}$: +96,8°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 250°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D$: +31,0° (in 2,4%iger alkoh. Lösung). — $C_{11}H_{21}N + HI$. Nadeln (aus Wasser oder Essigester). F: 251°. Leicht löslich in heißem Wasser. $[\alpha]_D$: +26,6° (in 1%iger alkoh. Lösung). — $2C_{11}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). F: 254° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich bei Zusatz von HCl.

Dimethylbornylamin $C_{12}H_{23}N = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man löst das durch Erhitzen von 100 g salzsaurem Bornylamin in 400 ccm Alkohol mit 50 g Natriumhydroxyd und 80 g CH_3I erhaltene Basengemisch in verd. Salzsäure, erhitzt die Lösung mit Natriumnitrit, entfernt die durch die salpetrige Säure entstandenen Produkte mit Wasserdampf, übersättigt die verbleibende Lösung mit Alkali und destilliert mit Wasserdampf (FORSTER, *Soc.* 75, 944). Aus Trimethylbornylammoniumhydroxyd durch Erhitzen auf 200—210° (F., ATTWELL, *Soc.* 85, 1195). — Öl. Kp_{763}: 210—212°; D^{20}: 0,9123; $[\alpha]_D^{16}$: +62,5°; $[\alpha]_D^{20}$: +48,7° (in Alkohol, 0,6514 g in 25 ccm Lösung) (F.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: +37,2° (in Alkohol, p = 1,7). Schmilzt nicht bis 300°; $[\alpha]_D$: +37,2° (in 1,7%iger alkoh. Lösung) (F.). — $2C_{12}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. — Nadeln (aus Alkohol); F: 230—231° (Zers.) (F.).

Trimethylbornylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{27}ON = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Bornylamin mit 3½ Mol.-Gew. CH_3I und alkoh. Natronlauge (FORSTER, *Soc.* 75, 945); es liefert beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser die Base (F., ATTWELL, *Soc.* 85, 1195). — Weiße, zerfließliche Masse. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200—210° in CH_3OH und Dimethylbornylamin (F., A.). — Chlorid. Zerfließliche Blättchen (aus Wasser); sehr leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D$: −4,4° (in 4,1%iger wäßr. Lösung) (F.). — Jodid $C_{13}H_{26}N \cdot I$. Rechtwinklige Platten (aus Wasser); schmilzt nicht bis 250°; schwer löslich in kaltem Wasser; $[\alpha]_D$: −3,9° (in 2,9%iger alkoh. Lösung) (F.). — $2C_{13}H_{26}N \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol); F: 242° (Zers.) (F.).

Äthylbornylamin $C_{12}H_{23}N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von 120 g salzsaurem Bornylamin in 750 ccm Alkohol mit 75 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser und 75 g Äthylbromid (FORSTER, *Soc.* 75, 945). — Öl. Kp_{758}: 215—216°. D^{21}: 0,8947. $[\alpha]_D^{21}$: +93,0°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 250°. $[\alpha]_D$: +35,6° (in 1,3%iger wäßr. Lösung). — Hydrojodid. Blättchen (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +26,6° (in 2%iger alkoh. Lösung). — $C_{12}H_{23}N + HNO_2$. Nädelchen (aus Essigester). Zersetzt sich bei 194°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen (aus Alkohol). Schwärzt sich über 220°. F: 238° (Zers.).

Dimethyläthylbornylammoniumjodid $C_{14}H_{28}NI = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylbornylamin mit 2½ Mol.-Gew. CH_3I und alkoh. Natronlauge (F., *Soc.* 75, 947). — Nadeln (aus Wasser). F: 270° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: −3,3° (in 2%iger alkoh. Lösung).

Diäthylbornylamin $C_{14}H_{27}N = C_{10}H_{17} \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht 50 g salzsaures Bornylamin in 300 ccm Alkohol mehrere Stunden mit 30 g Kaliumhydroxyd und 90 g C_2H_5I, erhitzt

das erhaltene Basengemisch in überschüssiger verd. Schwefelsäure mit 50 g $NaNO_2$ auf dem Wasserbad, entfernt das entstandene Nitrosamin mit Äther, dampft zu kleinem Volumen ein und destilliert nach Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Wasserdampf (F., *Soc.* **75**, 947). — Öl. Kp_{750}: 232—234°. $[\alpha]_D^{15}$: +62,6° (in Benzol, 0,3991 g in 25 ccm Lösung); $[\alpha]_D^{22}$: +50,5° (in Alkohol, 0,4952 g in 25 ccm Lösung). — $2C_{14}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen (aus kaltem Alkohol). F: 203° (Zers.).

Propylbornylamin $C_{13}H_{25}N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Bornylamin in Alkohol mit Propyljodid und Natriumhydroxyd (F., *Soc.* **75**, 948). — Öl. Kp_{769}: 234°. D^{18}: 0,8919. $[\alpha]_D^{18}$: +89,0°. — Hydrochlorid. Weiße Schuppen. $[\alpha]_D$: +34,4° (in 2%iger alkoh. Lösung). — Hydrojodid. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D$: +25,0° (in 1,7%iger alkoh. Lösung). — $2C_{13}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). Zersetzt sich bei 231° unter Schwärzung.

Dimethylpropylbornylammoniumjodid $C_{15}H_{30}NI = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2(C_3H_7) \cdot I$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 30 g Propylbornylamin in Alkohol mit 45 g Methyljodid und 12 g Natriumhydroxyd (F., *Soc.* **75**, 949). — Blättchen (aus Wasser). F: 204—205° (Zers.). $[\alpha]_D^{16}$: —4,1° (0,5086 g in 25 ccm Alkohol).

Isopropylbornylamin $C_{13}H_{25}N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem Bornylamin, Isopropyljodid und Natriumhydroxyd in alkoh. Lösung (F., *Soc.* **75**, 949). — Öl. Kp_{769}: 223°. D^{14}: 0,8861. $[\alpha]_D^{14}$: +84,0°. — $2C_{13}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 240°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Butylbornylamin $C_{14}H_{27}N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Bornylamin in Alkohol mit Butyljodid und Natriumhydroxyd (F., *Soc.* **75**, 950). — Farbloses, etwas dickliches Öl. Kp_{760}: 249—251°. D^{15}: 0,8902. $[\alpha]_D^{15}$: +81,7°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +32,7° (in 2%iger alkoh. Lösung). — Hydrojodid. Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +23,8° (in 2%iger alkoh. Lösung). — Nitrit. Nadeln (aus Essigester). Erweicht bei ca. 195°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{14}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 227° (Zers.).

Dimethylbutylbornylammoniumjodid $C_{16}H_{32}NI = C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2(C_4H_9) \cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von Butylbornylamin mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (F., *Soc.* **75**, 951). — Nadeln (aus Wasser). F: 178°. $[\alpha]_D$: —3,1° (in 2%iger alkoh. Lösung).

Bornylisocyanid, Bornylcarbylamin $C_{11}H_{17}N = C_{10}H_{17} \cdot N:C<$. *B.* Aus Bornylamin mit Chloroform und alkoh. Kali (FORSTER, ATTWELL, *Soc.* **85**, 1193). — Nach Campher und Blausäure riechende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 137°. — Geht sehr leicht in Formylbornylamin über.

Benzal-bornylamin $C_{17}H_{23}N = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bornylamin und Benzaldehyd durch kurzes Erwärmen im Wasserbade (FORSTER, *Soc.* **75**, 1151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58—59°. $[\alpha]_D^{20}$: +27,4° (0,5013 g in 25 ccm Benzol), +62,6° (0,5127 g in 25 ccm Alkohol). — $2C_{17}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Sechsseitige Platten. Zersetzt sich bei 245°.

Verbindung $C_{18}H_{26}NI$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Benzal-bornylamin mit überschüssigem Methyljodid auf 120—150° im geschlossenen Rohr (F., *Soc.* **75**, 1151). — Hellgelbe Platten. F: ca. 215° (Zers.). Wird durch Wasser in Benzaldehyd und Methylbornylamin zerlegt.

[2-Nitro-benzal]-bornylamin $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Mischen von Bornylamin mit 2-Nitro-benzaldehyd (F., *Soc.* **75**, 1153). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 71°. $[\alpha]_D^{17}$: +41,6° (0,5010 g in 25 ccm Benzol); $[\alpha]_D^{18}$: +8,6° (0,5080 g in 25 ccm Alkohol).

[4-Nitro-benzal]-bornylamin $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von Bornylamin mit 4-Nitro-benzaldehyd auf 80° (F., *Soc.* **75**, 1154). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 75°. $[\alpha]_D^{15}$: +23,0° (0,4069 g in 25 ccm Benzol); $[\alpha]_D^{22}$: +51,5° (0,4487 g in 25 ccm Alkohol).

[2-Oxy-benzal]-bornylamin, Salicylal-bornylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Lösen von Bornylamin in Salicylaldehyd (F., *Soc.* **75**, 1154). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Petroläther und Essigester. $[\alpha]_D^{23}$: +112,3° (0,4877 g in 25 ccm Alkohol).

[4-Oxy-benzal]-bornylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Bornylamin und 4-Oxy-benzaldehyd auf dem Wasserbad (F., *Soc.* **75**, 1154). — Platten (aus Essigester). F: 162°. $[\alpha]_D^{15}$: +107,1° (0,5054 g in 25 ccm Alkohol).

Formylbornylamin $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus Bornylamin bei mehrstündigem Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure (FORSTER, *Soc.* **73**, 392; FRANKLAND, BARROW, *Soc.* **95**, 2023). — Tafeln (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 93° (Fo.); erweicht bei 83°, F: 91° (FR., B.). Kaum löslich in kaltem, schwer in siedendem Petroläther (Fo.),

leicht in Alkohol, Pyridin, Eisessig, Benzol (Fr., B.). $[\alpha]_D^{20}$: —43,17° (in Alkohol, p = 5,3155); —13,80° (in Eisessig, p = 5,5607) (Fr., B.).

Acetylbornylamin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Bornylamin beim Kochen mit Eisessig und wenig Essigsäureanhydrid (Forster, *Soc.* **73**, 392; Frankland, Barrow, *Soc.* **95**, 2024). — Tafeln (aus Petroläther oder Benzol + Petroläther). Erweicht bei ca. 140°; F: 145° (Fo.), 145,5° (Fr., B.). Schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Petroläther (Fo.), leicht in Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton (Fr., B.). $[\alpha]_D^{20}$: —43,48° (in Alkohol, p = 4,938), —11,97° (in Pyridin, p = 4,904) (Fr., B.).

Acetyläthylbornylamin $C_{14}H_{25}ON = C_{10}H_{17}\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Blaßgelbes Öl. Kp_{735}: 285—290°; schwer flüchtig mit Wasserdampf (Forster, *Soc.* **75**, 946).

Propionylbornylamin $C_{13}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu Bornylamin in Äther, Propionylchlorid und NaOH, schüttelt mit Natronlauge und versetzt abermals mit Propionylchlorid (Frankland, Barrow, *Soc.* **95**, 2025). — Farblose Nadeln (aus Aceton mit Wasser). Erweicht bei 110°, F: 117°. Leicht löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform, Aceton, Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: —40,44° (in Alkohol, p = 5,0047), —14,64° (in Pyridin, p = 4,9970).

Butyrylbornylamin $C_{14}H_{25}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Bornylamin und Butyrylchlorid in Äther beim Schütteln mit wäßr. Natronlauge (Fr., B., *Soc.* **95**, 2025). — Tafeln (aus Aceton). F: 97°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester Pyridin, schwer in Benzol; $[\alpha]_D^{20}$: —37,81° (in Alkohol, p = 4,7930), —12,57° (in Pyridin, p = 4,921).

Benzoylbornylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bornylamin und Benzoylchlorid in Äther beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (Fr., B., *Soc.* **95**, 2035). — Nadeln (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 138,5° (Fr., B.), 139° (Forster, *Soc.* **73**, 393). Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Alkohol (Fr., B.), schwer in heißem, unlöslich in kaltem Petroläther (Fo.). $[\alpha]_D^{20}$: —22,93° (in Alkohol, p = 4,9940), + 25,94° (in Pyridin, p = 5,0151) (Fr., B.).

[2-Nitro-benzoyl]-bornylamin $C_{17}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Bornylamin und 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (Fr., B., *Soc.* **95**, 2035). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Pyridin, Chloroform, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —22,39° (in Alkohol, p = 4,9799), —5,88° (in Pyridin, p = 5,0011).

[3-Nitro-benzoyl]-bornylamin $C_{17}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Bornylamin und 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (Fr., B., *Soc.* **95**, 2037). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°. $[\alpha]_D^{20}$: —27,91 (in Alkohol, p = 2,6399), +27,22° (in Pyridin, p = 5,0079).

[4-Nitro-benzoyl]-bornylamin $C_{17}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Bornylamin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (Fr., B., *Soc.* **95**, 2038). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°; leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: —16,56° (in Alkohol, p = 4,1933), +26,41° (in Pyridin, p = 4,7106).

Benzoylmethylbornylamin $C_{18}H_{25}ON = C_{10}H_{17}\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von Methylbornylamin (Forster, *Soc.* **75**, 943). — Pyramiden (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{?}$: —65,5° (0,4429 g in 25 ccm Alkohol).

Benzoyläthylbornylamin $C_{19}H_{27}ON = C_{10}H_{17}\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von Äthylbornylamin (F., *Soc.* **75**, 946). — Prismen (aus Alkohol). F: 93—94°. $[\alpha]_D^{?}$: —65,2° (0,6903 g in 25 ccm Alkohol).

Benzoylpropylbornylamin $C_{20}H_{29}ON = C_{10}H_{17}\cdot N(C_3H_7)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von Propylbornylamin (F., *Soc.* **75**, 949). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85—86°. $[\alpha]_D^{?}$: —60,3° (0,4902 g in 25 ccm Alkohol).

o-Toluyl-bornylamin $C_{18}H_{25}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Bornylamin und o-Toluylsäurechlorid in Äther beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (Frankland, Barrow, *Soc.* **95**, 2040). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 97—98°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Pyridin, schwer löslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —18,54° (in Alkohol, p = 2,5037), —10,38° (in Eisessig, p = 5,0307), +11,21° (in Pyridin, p = 4,9955).

m-Toluyl-bornylamin $C_{18}H_{25}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Bornylamin und m-Toluylsäurechlorid in Äther beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (Fr., B., *Soc.* **95**, 2041). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, mäßig in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —21,31° (in Alkohol, p = 2,5032), —8,15° (in Eisessig, p = 5,0038), +26,90° (in Pyridin, p = 4,9922).

p-Toluyl-bornylamin $C_{18}H_{25}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Bornylamin und p-Toluylsäurechlorid in Äther beim Schütteln mit wäßr. Kalilauge (FR., B., *Soc.* **95**, 2041). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°; leicht löslich in Pyridin, Eisessig, ziemlich schwer in kaltem CH_3OH. $[\alpha]_D^{20}$: —13,37° (in Alkohol, p = 2,4839), —0,49° (in Eisessig, p = 5,0022), +30,60° (in Pyridin, p = 5,0064).

Bornyloxamid $C_{12}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 10 g Oxamidsäure-äthylester (Bd. II, S. 544) und 14,5 g Bornylamin bei 100° (FORSTER, HART-SMITH, *Soc.* **77**, 1155). — Nadeln (aus Petroläther). F: 162°. Etwas löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Petroläther, leicht in heißem Alkohol und kaltem Chloroform. $[\alpha]_D$: —24,1° (in 2%iger alkoh. Lösung).

Oxalyl-bis-bornylamin, N.N′-Dibornyl-oxamid $C_{22}H_{36}O_2N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus 15,3 g Bornylamin und 7,3 g Oxalsäureester beim Kochen (FORSTER, HART-SMITH, *Soc.* **77**, 1155). — Prismen (aus Essigester). F: 140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Chloroform; löslich in ca. 30 Tln. Alkohol bei 16°. $[\alpha]_D$: —29,6° (in Alkohol).

Bornylcarbamidsäure-äthylester, Bornylurethan $C_{13}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bornylamin und Chlorameisensäureester in Petroläther mit Natriumdicarbonat (NEVILLE, PICKARD, *Soc.* **85**, 686). — Prismen (aus Petroläther). F: 89°; unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln. $[\alpha]_D$: +6,43° (in Chloroform, 0,5635 g in 25 ccm Lösung), +4,69° (in Benzol, 0,3775 g in 25 ccm Lösung). — Liefert bei der Destillation mit P_2O_5 im Vakuum Bornylisocyanat.

Bornylharnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem Bornylamin mit Kaliumcyanat in Wasser (FORSTER, *Soc.* **73**, 393). — Nadeln (aus Wasser). F: 175° (F.). Flüchtig mit Wasserdampf (F.). $[\alpha]_D$: +18,2° (0,5386 g in 25 ccm Chloroform) (F., ATTWELL, *Soc.* **85**, 1189). — Reagiert mit salpetriger Säure unter Bildung von Bornylisocyanat (F., A.). — Sulfat. Platten (aus Alkohol); F: 186° (F., A.). — $C_{11}H_{20}ON_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Benzol); F: 118°; leicht löslich in heißem Benzol (F., A.).

N.N′-Dibornyl-harnstoff $C_{21}H_{36}ON_2 = (C_{10}H_{17}\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus Bornylisocyanat durch Erhitzen mit Wasser (NEVILLE, PICKARD, *Soc.* **85**, 687). — Nadeln (aus Wasser), die unterhalb 290° nicht schmelzen, aber bei etwas höherer Temperatur sublimieren. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther und heißem Alkohol. $[\alpha]_D$: +32,12° (in Chloroform, 0,2724 g in 25 ccm Lösung).

α-[Bornylaminoformyl-imino]-campher, α-[Bornylcarbaminyl-imino]-campher $C_{21}H_{32}O_2N_2$, siehe nebenst. Formel. *B.* Aus α-Imino-campher (Bd. VII, S. 582) in 30 ccm Petroläther und Bornylisocyanat (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 834). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: +153,8° (0,3332 g in 25 ccm Chloroform), +108,7° (0,2318 g in 25 ccm Alkohol).

```
H2C——C(CH3)–CH·NH·CO·N:C——CH——CH2
 |    C(CH3)2  |         |   C(CH3)2  |
H2C——CH—— ·CH2          OC——C(CH3)–CH2
```

N.N′-Dibornyl-thioharnstoff $C_{21}H_{36}N_2S = (C_{10}H_{17}\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Bornylamin und CS_2 in Alkohol (FORSTER, ATTWELL, *Soc.* **85**, 1193). — Platten (aus Alkohol). F: 227°; sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Bornyldithiocarbamidsäure $C_{11}H_{19}NS_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Entsteht in Form ihres Bornylaminsalzes bei Einw. von Bornylamin auf CS_2 in Alkohol, neben N.N′-Dibornyl-thioharnstoff (Forster, ATTWELL, *Soc.* **85**, 1193). — Bornylaminsalz $C_{10}H_{19}N + C_{11}H_{19}NS_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Petroläther.

N-Äthyl-N.N′-dibornyl-harnstoff $C_{23}H_{40}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Bornylisocyanat und Äthylbornylamin in Benzol (FORSTER, ATTWELL, *Soc.* **85**, 1192). — F: 178°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Alkohol, mäßig löslich in heißem Petroläther. Zeigt in 3%iger alkoh. Lösung keine optische Rotation.

Bornylisocyanat, Bornylcarbonimid $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{17}\cdot N:CO$. *B.* Aus Bornylcarbamidsäure-äthylester durch Destillation mit P_2O_5 im Vakuum (NEVILLE, PICKARD, *Soc.* **85**, 687). Man behandelt in Eiswasser suspendierten Bornylharnstoff mit konz. Salzsäure und fügt $NaNO_2$ hinzu (FORSTER, ATTWELL, *Soc.* **85**, 1190). — Weiße, krystallinische, stechend riechende Masse. F: 69° (N., P.), 72° (F., A.). Kp_{14}: 114—116°; leicht flüchtig mit Wasserdampf (N., P.); leicht löslich in organischen Mitteln (F., A.). $[\alpha]_D$: +49,14° (in Benzol, 0,2900 g in 25 ccm Lösung) (N., P.), +46,5° (0,9400 g in 25 ccm Benzol) (F., A.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser N.N′-Dibornyl-harnstoff (N., P.). Wird durch Säuren oder Alkalien hydrolysiert unter Bildung von Bornylamin (F., A.).

b) ***Neobornylamin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. S. 45 bei Bornylamin. — Zur Reinigung dient die Überführung in N.N'-Dineobornyl-oxamid, welches in Alkohol erheblich weniger löslich ist als das N.N'-Dibornyl-oxamid (S. 49), und beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge verseift wird (FORSTER, HART-SMITH, *Soc.* **77**, 1152, 1157). — Pulver. F: 184° (F., H.-S.). Unlöslich in Wasser, in organischen Flüssigkeiten leichter löslich als Bornylamin (F., *Soc.* **73**, 394). $[\alpha]_D$: —43,7° (in 4%iger alkoh. Lösung), —27,0° (in 4%iger Benzollösung) (F., H.-S.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verdunstendem Wasser oder Alkohol). Schmilzt nicht bis 320°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform und Äther (F.). $[\alpha]_D$: —44,2° (in Alkohol) (F., H.-S.). — Pikrat. Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich bei ca. 230°, F: 248° (Zers.); leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (F.). — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol); färbt sich von ca. 270° ab dunkler; F: 303° (Zers.); sehr leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser (F.).

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot NH_2 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\cdot CH\text{——}CH_2 \end{array}$$

Formylneobornylamin $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Neobornylamin mit wasserfreier Ameisensäure (FORSTER, *Soc.* **73**, 394). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 72—73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —19,4° (0,3004 g in 25 ccm Alkohol).

Acetylneobornylamin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Neobornylamin mit Eisessig und etwas Acetanhydrid (F., *Soc.* **73**, 395). — Nadeln (aus Petroläther). F: 144° (F., HART-SMITH, *Soc.* **77**, 1157). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem, sehr schwer in kaltem Petroläther (F.). $[\alpha]_D$: —19,5° (0,3202 g in 25 ccm Alkohol) (F.).

Benzoylneobornylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 130°; schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Petroläther, leicht löslich in kaltem Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: —44,7° (0,4564 g in 25 ccm Alkohol) (FORSTER, *Soc.* **73**, 395).

Neobornylcarbamidsäure-äthylester, Neobornylurethan $C_{13}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Neobornylamin und Chlorameisensäureester in Petroläther mit Natriumdicarbonat (NEVILLE, PICKARD, *Soc.* **85**, 688). — Weiße Masse. F: 36°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —9,63° (in Benzol, 0,5189 g in 25 ccm Lösung). — Liefert bei der Destillation mit P_2O_5 ein uneinheitliches Isocyanat.

Neobornylharnstoff $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Neobornylamin und Kaliumcyanat in heißem Wasser (FORSTER, *Soc.* **73**, 396; F., ATTWELL, *Soc.* **85**, 1193). — Nadeln (aus Wasser). F: 169°; flüchtig mit Wasserdampf (F.). — Reagiert mit salpetriger Säure unter Bildung von Neobornylisocyanat (F., A.).

Neobornylisocyanat, Neobornylcarbonimid $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{17}\cdot N:CO$. *B.* Aus Neobornylharnstoff mit Salzsäure und $NaNO_2$ (FORSTER, ATTWELL, *Soc.* **85**, 1192). — Krystallinisch. F: 88°; flüchtig mit Wasserdampf. $[\alpha]_D$: —47,2° (0,4321 g in 25 ccm Benzol).

20. ***3-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 3-Amino-camphan*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH_2 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\cdot CH\text{——}CH\cdot NH_2 \end{array}$$

2-Chlor-3-amino-camphan, Chlorcamphanamin $C_{10}H_{18}NCl = C_8H_{14}\!<\!\begin{array}{l}CHCl\\ CH\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von PCl_5 auf salzsaures 3-Amino-borneol (Syst. No. 1824) in $POCl_3$; es liefert bei vorsichtigem Zusatz von verd. Natronlauge zu der mit Äther überschichteten Lösung in wenig Eiswasser die freie Base (DUDEN, MACINTYRE, *A.* **313**, 68). — Bräunliches Öl. Im Exsiccator und bei 100° haltbar; geht aber bei höherer Temperatur oder durch siedendes Wasser in salzsaures „Camphenamin" (s. u.) über. — $C_{10}H_{18}NCl + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 255°. Löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in konz. Salzsäure. — Pikrat $C_{10}H_{18}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°. — $2C_{10}H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Dicker, in Wasser und Salzsäure wenig löslicher Niederschlag. Zersetzt sich über 260°.

„Camphenamin" $C_{10}H_{17}N$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\text{——}C(CH_3)\text{—}CH \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad \| \\ H_2C\text{——}CH\text{——}C\cdot NH_2 \end{array} \;(?)\text{ bezw. } \begin{array}{l} H_2C\text{——}C(CH_3)\text{—}CH_2 \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{——}CH\text{——}C{:}NH \end{array} \;(?)$$

B. Durch Übergießen von 2-Chlor-3-amino-camphan mit Natronlauge (DUDEN, *B.* **33**, 481). — *Darst.* Aus rohem 2-Chlor-3-amino-camphan durch Destillation mit Wasserdampf (D., MACINTYRE, *A.* **313**, 70). — Bewegliches, süßlich riechendes Öl. Kp_{748}: 205—207°; Kp_{200}: 160—161°; D^{20}: 0,9399; n_D^{20}: 1,4935; $[\alpha]_D^{18}$: —4° 9' (2,3475 g in 14,924 g Methylalkohol)

(D., M.). Zieht an der Luft CO_2 an unter Bildung eines krystallinischen Carbonats (D., M.). — Durch salpetrige Säure entsteht das Nitrit, dann „β-Isocampher" (Bd. VI, S. 100) (D., M.). Entfärbt soda-alkalisches Permanganat (D., M.). Addiert Brom (D., M.). Liefert mit konz. Salzsäure 2-Chlor-3-amino-camphan (D., M.). — $C_{10}H_{17}N + HCl$. Blättchen. F: 250°; sublimiert unzersetzt; in Wasser leicht löslich (D., M.). — **Sulfat.** Blättchen aus Wasser. Zersetzt sich bei 272° (D., M.). — **Nitrat.** Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198° bis 199°; in Wasser ziemlich schwer löslich (D., M.). — **Pikrat.** Prismen. F: 214—215° (Zers.) (D., M.). — $2C_{10}H_{17}N + H_2SO_4 + ZnSO_4 + 6H_2O$. Bättchen (aus Wasser); zersetzt sich oberhalb 280°; in Wasser schwer löslich (D., M.). — $C_{10}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 157—158° (D., M.). — $2C_{10}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische Tafeln. Zersetzt sich bei 267—268°; schwer löslich in Wasser (D., M.).

Acetylderivat des „Camphenamins" $C_{12}H_{19}ON = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus „Camphenamin" und Essigsäureanhydrid (DUDEN, MACINTYRE, *A.* **313**, 74). — Stäbchen (aus Äther). F: 100°.

Harnstoff aus „Camphenamin" $C_{11}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus „Camphenamin" und Kaliumcyanat in Wasser (D., M., *A.* **313**, 75). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 190°.

Benzolsulfonyl-„camphenamin" $C_{16}H_{21}O_2NS = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Äther-Ligroin). F: 95—96°; fast unlöslich in überschüssiger n-Natronlauge; mit überschüssiger 6—7%iger Natronlauge fällt das schwer lösliche Natriumsalz als dicker Nadelfilz aus; der in Lösung bleibende Anteil ist jedoch so stark hydrolytisch gespalten, daß beim Durchschütteln mit Äther das Salz völlig in Lösung geht und alles Sulfamid extrahiert wird (D., *B.* **33**, 477, 482, 483).

21. ***2 oder 3-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 2 oder 3-Amino-camphan*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. (Wahrscheinlich Gemisch beider.) *B.*

```
H2C · C(CH3)·CH·NH2            H2C·C(CH3)—CH2
 |     C(CH3)2  |       oder     |   C(CH3)2  |
H2C— CH——————CH2               H2C·CH———————CH·NH2
```

Man reduziert das sek. Nitrocamphan aus Camphan (Bd. V, S. 101) mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, KIKINA, Ж. **34**, 939; *C.* **1603** I, 512). — Sehr unscharf schmelzende Krystalle. Kp: 194—204°. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit und CO_2 an. — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$.

22. ***x-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, x-Amino-camphan*** $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17}\cdot NH_2$.

2 oder 6-Chlor-x-amino-camphan $C_{10}H_{18}NCl = C_{10}H_{16}Cl\cdot NH_2$. *B.* Aus dem sekundären Nitroderivat des Bornylchlorids (Bd. V, S. 97) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (KONOWALOW, KIKINA, Ж. **34**, 942; *C.* **1903** I, 513). — $2C_{10}H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$.

23. ***Amin*** $C_{10}H_{19}N = C_{10}H_{17}\cdot NH_2$ ***aus Pinolon.*** Zur Konstitution vgl. Bd. VII, S. 90 Anm. 2. — *B.* Durch Reduktion von Pinolonoxim (Bd. VII, S. 90) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *B.* **26**, 2711; *A.* **306**, 277).

Harnstoff aus dem Amin $C_{10}H_{19}N$, $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 186° (WALLACH, *B.* **26**, 2711; *A.* **306**, 277).

8. 2[1]-Amino-1.2-dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2?), 2-Methyl-5-isopropyl-$\Delta^{6(?)}$-tetrahydrobenzylamin $C_{11}H_{21}N$ =

$CH_3\cdot HC\langle{}^{CH_2\text{———————}CH_2}_{C(CH_2\cdot NH_2)\text{===}CH}\rangle CH\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus den beiden Formen des 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzylamins (Syst. No. 1823) durch Umsetzen mit PCl_5 und Behandeln des entstandenen chlorhaltigen Amins mit alkoh. Kali (Höchster Farbw., D. R. P. 119879; *C.* **1901** I, 1025). — Coniinartig riechendes Öl. Kp: 230°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Dimethyl-[2-methyl-5-isopropyl-$\Delta^{6(?)}$-tetrahydrobenzyl]-amin $C_{13}H_{25}N = C_{11}H_{19}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyl-[6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-amin (Syst. No. 1823) durch Einw. von Phosphorpentachlorid und Abspaltung von HCl aus dem entstandenen chlorhaltigen Amin (Höchster Farbw., D. R. P. 119879; *C.* **1901** I, 1025). — Kp_{13}: 124—128°.

3. Monoamine $C_nH_{2n-3}N$.

1. Amine $C_7H_{11}N$.

1. *2-Amino-cycloheptadien-(1.3), [Cycloheptadien-(1.6)-yl-(1)]-amin* $C_7H_{11}N = \frac{HC:CH\cdot C(NH_2)}{H_2C\cdot CH_2 - CH_2} > CH$.

2-Dimethylamino-cycloheptadien-(1.3) (?), Dimethyl-[cycloheptadien-(1.6) (?)-yl-(1)]-amin, $\Delta^{1.6(?)}$-des-Methyltropidin, „β-Methyltropidin" $C_9H_{15}N = C_7H_9\cdot N(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 271. — *B.* Man erhitzt „α-Methyltropidin" (s. u.) auf 190—200° (MERLING, *B.* **24**, 3123). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{757}: 204—205° (Zers.); D^{15}: 0,922 (M.). $D_4^{15,2}$: 0,9291 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3072). $n_\alpha^{15,2}$: 1,53501; $n_\gamma^{15,2}$: 1,55225 (E.). — Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen Tropilen (Bd. VII, S. 54) und Dimethylamin (M.; vgl. W., *A.* **317**, 273).

Trimethyl-[cycloheptadien-(1.6) (?)-yl-(1)]-ammoniumhydroxyd, $\Delta^{1.6(?)}$-des-Methyltropidin-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}ON = C_7H_9\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht neben anderen Produkten beim Vermischen von „β-Methyltropidin" (s. o.) mit CH_3I in Methylalkohol oder absol. Äther (MERLING, *B.* **24**, 3125). — Chloroplatinat $2C_7H_9\cdot N(CH_3)_3Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle.

2. *5-Amino-cycloheptadien-(1.3), [Cycloheptadien-(2.4)-yl]-amin* $C_7H_{11}N = \frac{HC:CH\cdot CH}{H_2N\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2} > CH$.

5-Methylamino-cycloheptadien-(1.3) (?), Methyl-[cycloheptadien-(2.4) (?)-yl]-amin $C_8H_{13}N = C_7H_9\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Brom-cycloheptadien-(1.3) (Tropiliden-hydrobromid, Bd. V, S. 115) und Methylamin in Benzol (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 282). — Wasserklares Öl von schwach basischem Geruch. Kp_{11}: 65—66° (Bad 82°; Thermometer im Dampf bis 10°); $Kp_{21,5}$: 82°. Löst viel Wasser in der Kälte, ist selbst sehr wenig löslich in kaltem, fast unlöslich in heißem Wasser. Zieht begierig CO_2 an. Lagert sich beim Erhitzen in ein nicht näher beschriebenes Isomeres um. — Chloroaurat. Orangegelbe Nädelchen. F: 85°. — $2C_8H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 154—155°.

5-Dimethylamino-cycloheptadien-(1.3) (?), Dimethyl-[cycloheptadien-(2.4) (?)-yl]-amin, $\Delta^{2.4(?)}$-des-Methyltropidin, „α-Methyltropidin" $C_9H_{15}N = C_7H_9\cdot N(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 272, 335. — *B.* Man stellt aus Tropidinjodmethylat (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3048) in wäßr. Lösung durch Ag_2O die entsprechende Ammoniumbase dar und destilliert die Lösung (MERLING, *B.* **24**, 3118; vgl. ROTH, *B.* **17**, 158). Bei der Einw. von Dimethylamin auf Brom-cycloheptadien-(1.3) (Tropiliden-hydrobromid, Bd. V, S. 115) in trockner Benzollösung (W., *A.* **317**, 279). — Schwach ammoniakalisch riechendes Öl. Siedet im Vakuum, ohne Umlagerung zu erleiden (W., *A.* **317**, 278). Kp_{15}: 73° (Quecksilber im Dampf bis 0°; Badtemperatur 90°) (W., *A.* **317**, 278); Kp_{10}: 66° (Quecksilber im Dampf bis 12°, Badtemperatur 78°) (W., *A.* **317**, 280). Für das aus Tropiliden-hydrobromid dargestellte Präparat wurde gefunden D_4^{14}: 0,9113, D_4^{20}: 0,9075 (W., *A.* **317**, 280), für das aus Tropidin dargestellte D_4^{14}: 0,9125 (W., *A.* **317**, 278), D_4^{19}: 0,9064 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3072). Löslich in Äther, weit löslicher in Chloroform (R.). Mit Ätherdämpfen flüchtig (R.). n_α^{19}: 1,50210; n_β^{19}: 1,51726 (E.). — Geht bei 200° in „β-Methyltropidin" (s. o.) über (M., *B.* **24**, 3123). Liefert mit Wasserstoffsuperoxyd Dimethyl-[cycloheptadien-(2.4)(?)-yl]-aminoxyd (s. u.) (M., *B.* **25**, 3125). Wird durch Natrium in Alkohol zu Δ^4-des-Methyltropan (S. 34) reduziert (W., *A.* **317**, 279, 285). Bei der Einw. von gesättigter Salzsäure entsteht ein Gemisch mehrerer Chlordimethylaminocycloheptene (W., *A.* **317**, 331, 338). — $C_9H_{15}N + HCl + AuCl_3$ (M., *B.* **24**, 3118; W., *A.* **317**, 279, 281). Bronzegelbe Blättchen. Schmilzt unscharf bei 99°; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, löslich in heißem Wasser (W., *A.* **317**, 281). — $2C_9H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 172—173° (W., *A.* **317**, 281), 173—174° (M., *B.* **24**, 3118). Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (W., *A.* **317**, 281).

(Formel: $H_2C\cdot CH - CH$ / $N(CH_3)_2I$ CH / $H_2C\cdot CH - CH_2$)

Dimethyl-[cycloheptadien-(2.4) (?)-yl]-aminoxyd, $\Delta^{2.4(?)}$-des-Methyltropidin-oxyd $C_9H_{15}ON = C_7H_9\cdot N(CH_3)_2:O$. Zur Konstitution vgl. WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553. — *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Tl. „α-Methyltropidin" mit 15 Tln. käuflichem Wasserstoffsuperoxyd (MERLING, *B.* **25**, 3124, 3125, 3127). — $2C_9H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelber, blätteriger Niederschlag (M.).

Trimethyl-[cycloheptadien-(2.4) (?)-yl]-ammoniumhydroxyd, $\Delta^{2.4(?)}$-des-Methyltropidin-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}ON = C_7H_9\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht

bei der Einw. von Methyljodid auf die methylalkoholische Lösung von „α-Methyltropidin" (MERLING, *B.* **24**, 3118). — Die aus dem Jodid in Wasser durch Ag_2O erhaltene freie Base zerfällt beim Kochen in Tropiliden (Bd. V, S. 280), Trimethylamin und Wasser (M.), ein kleiner Teil liefert „α-Methyltropidin" zurück (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 279). — **Jodid** $C_{10}H_{18}N \cdot I$. Nadeln. Schmilzt bei 162° unter Zersetzung (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Methylalkohol (M.).

5 - Methylbenzoylamino - cycloheptadien - (1.3) (?), N - Methyl - N - [cycloheptadien-(2.4) (?)-yl]-benzamid $C_{15}H_{17}ON = C_7H_9 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-[cycloheptadien-(2.4)(?)-yl]-amin durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 284). — Tafeln (aus Ligroin). F: 65—67°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

2. Amine $C_{10}H_{17}N$.

1. ***6-Amino-1-methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(1), 6-Amino-p-menthadien-(1.8(9)), Carvylamin*** $C_{10}H_{17}N = CH_3 \cdot C \Big\langle {CH(NH_2) \cdot CH_2 \atop CH \text{———} CH_2} \Big\rangle CH \cdot C \Big\langle {CH_2 \atop CH_3}$. Existiert der Theorie entsprechend in zwei diastereoisomeren Reihen (α-Reihe und β-Reihe), jede zwei enantiostereoisomere aktive Formen und die zugehörige inaktive Form umfassend; sämtliche Formen sind als Benzoylderivate isoliert.

a) ***α-Carvylamin*** $C_{10}H_{17}N = CH_3 \cdot C \Big\langle {CH(NH_2) \cdot CH_2 \atop CH \text{———} CH_2} \Big\rangle CH \cdot C \Big\langle {CH_2 \atop CH_3}$.

α) ***d-α-Carvylamin*** $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15} \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben wechselnden Mengen des d-β-Carvylamins (s. u.) beim Erwärmen von gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) in Alkohol mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad; man scheidet die Hauptmenge der β-Verbindung in Form ihres in Wasser schwer löslichen Nitrats ab, macht die abfiltrierte Lösung alkalisch und schüttelt mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, FISCHER, *B.* **30**, 2069; vgl. G., KISSER, *B.* **20**, 486; G., *B.* **26**, 2084).

Benzoylderivat $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 169°; leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther; $[\alpha]_D^{19}$: —91,9° (in Chloroform, p = 3,918) (GOLDSCHMIDT, FISCHER, *B.* **30**, 2071).

Harnstoff aus d-α-Carvylamin $C_{11}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des d-α-Carvylamins mit Kaliumcyanat (G., F., *B.* **30**, 2072). — Nädelchen (aus Wasser). F: 187°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Benzol, Chloroform und Wasser.

β) ***l-α-Carvylamin*** $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15} \cdot NH_2$. *B.* Aus gewöhnlichem l-Carvoxim (Bd. VII, S. 157) analog dem d-α-Carvylamin (GOLDSCHMIDT, FISCHER, *B.* **30**, 2073).

Benzoylderivat $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 169°; leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther; $[\alpha]_D^{18}$: +92,6° (in Chloroform, p = 3,215) (G., F., *B.* **30**, 2073).

γ) ***dl-α-Carvylamin*** $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15} \cdot NH_2$.

Benzoylderivat $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus gleichen Mengen der optischen Komponenten (G., F., *B.* **30**, 2074). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 141°.

b) ***β-Carvylamin*** $C_{10}H_{17}N = CH_3 \cdot C \Big\langle {CH(NH_2) \cdot CH_2 \atop CH \text{———} CH_2} \Big\rangle CH \cdot C \Big\langle {CH_2 \atop CH_3}$.

α) ***d-β-Carvylamin*** $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15} \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei d-α-Carvylamin. — **Nitrat.** Krystalle; schwer löslich in Wasser (GOLDSCHMIDT, FISCHER, *B.* **30**, 2073).

Benzoylderivat $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Nitrat des d-β-Carvylamins durch Schütteln der alkalisch gemachten Lösung mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, FISCHER, *B.* **30**, 2073; vgl. G., *B.* **26**, 2085). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 103°. Leichter löslich als die α-Verbindung. $[\alpha]_D^{18,4}$: +176,6° (in Chloroform, p = 3,981).

β) ***l-β-Carvylamin*** $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15} \cdot NH_2$. *B.* Neben l-α-Carvylamin aus gewöhnlichem l-Carvoxim (Bd. VII, S. 157) in Alkohol mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIDT, FISCHER, *B.* **30**, 2073).

Benzoylderivat $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Nitrat des l-β-Carvylamins durch Schütteln der alkalisch gemachten Lösung mit Benzoylchlorid (G., F., *B.* **30**, 2074). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 103°. $[\alpha]_D^{18}$: —175,4° (in Chloroform, p = 3,12).

γ) *dl-β-Carvylamin* $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15}\cdot NH_2$.

Benzoylderivat $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus gleichen Mengen der optischen Komponenten (GOLDSCHMIDT, FISCHER, *B.* **30**, 2074). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 140°. Leichter löslich als die α-Verbindung.

2. ***3-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(1)(?), Pinylamin*** $C_{10}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus Nitrosopinen (Bd. VII, S. 160) in wasserhaltiger Essigsäure mit allmählich zugesetztem überschüssigem Zinkstaub (WALLACH, LORENTZ, *A.* **268**, 199); man entfernt das gleichzeitig entstandene Pinocamphon (Bd. VII, S. 95) durch Destillation mit Wasserdampf, übersättigt die etwas eingedampfte Acetatlösung mit Kalk und destilliert das Amin mit Wasserdampf über (W., *A.* **346**, 240; vgl. W., SMYTHE, *A.* **300**, 287). — Dickes Öl von basischem und an Borneol erinnerndem Geruch. Kp: 207—208° (W., L.); Kp_{12}: 90° (W., *A.* **346**, 240). D^{15}: 0,9440; D^{20}: 0,9400; n_D^{15}: 1,5062; n_D^{20}: 1,5036 (W., *A.* **346**, 240). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (W., L.). — Färbt sich an der Luft unter Abgabe von Ammoniak gelb (W., L.). Bei trockner Destillation des Hydrochlorids werden neben anderen Produkten Cymol und NH_4Cl gebildet (W., L.). Mit kaltem wäßr. Permanganat entsteht neben geringen Mengen Carvopinon eine Säure $C_9H_{14}O_3$ (?) (s. u.) (W., *A.* **346**, 242). Erwärmen mit $NaNO_2$ in schwach essigsaurer Lösung führt zu Pinocarveol (Bd. VI, S. 99) (W., *A.* **346**, 221; vgl. *A.* **277**, 149). — $C_{10}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser); F: 229—230° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W., L.). — $2C_{10}H_{17}N + H_2SO_4$. Nadeln; zersetzt sich über 200°, ohne zu schmelzen (W., L.). — Nitrit. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 125° (WALLACH, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 320). — $C_{10}H_{17}N + HNO_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (W., L.). — Oxalat $2C_{10}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Schuppen; F: 247—248° (Zers.); schwer löslich in den meisten Mitteln (W., L.). — Pikrat. Gelbe Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (W., L.). — Rhodanid $C_{10}H_{17}N + CHNS$. Prismen (aus Wasser); F: 135—136°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser (W., L.). — $2C_{10}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blätter oder Nadeln; zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (W., L.).

$H_2N\cdot HC—C(CH_3)=C$ / CH_2 / H_2C — CH — $C(CH_3)_2$ (?)

Säure $C_9H_{14}O_3$ (?). *B.* Neben wenig Carvopinon bei der Oxydation von Pinylamin mit eiskalter 1%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, *A.* **346**, 242). — Krystalle (aus sehr verd. Methylalkohol). F: 89°. Kp_{12}: 160—170°. — Ist keine Ketosäure; wird durch CrO_3 schwer angegriffen.

Dimethylpinylamin $C_{12}H_{21}N = C_{10}H_{15}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylchlordihydropinylamin (S. 43) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (TILDEN, STOKES, *Soc.* **67**, 839). Aus Pinylamin und CH_3I in Methylalkohol bei 100° (T., S.). — Prismen (aus Äther). F: 112°.

Benzal-pinylamin $C_{17}H_{21}N = C_{10}H_{15}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pinylamin und Benzaldehyd (WALLACH, LORENTZ, *A.* **268**, 205). — Krystalle (aus Alkohol). F: 52—53°.

[2-Oxy-benzal]-pinylamin, Salicylal-pinylamin $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Pinylamin und Salicylaldehyd (W., L., *A.* **268**, 205). — Gelbe, glänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109° (W., *A.* **268**, 206).

Acetyl-pinylamin $C_{12}H_{19}ON = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Pinylamin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (W., L., *A.* **268**, 203). — Krystalle (aus Petroläther oder Alkohol). F: 108—109°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Petroläther.

Benzoyl-pinylamin $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pinylamin und Benzoylchlorid in Äther (W., L., *A.* **268**, 204). — Nädelchen (aus Eisessig oder Petroläther). F: 125°.

Pinylharnstoff $C_{11}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Pinylamin und Kaliumcyanat in Wasser (W., L., *A.* **268**, 204). — Nadeln. F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther.

Pinylisothiocyanat, Pinylsenföl $C_{11}H_{15}NS = C_{10}H_{15}\cdot N:CS$. Kp_{14}: 142—143° (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 832).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben RUZICKA, TREBLER (*Helv. chim. Acta* **4**, 568) für Pinylamin die nebenstehende Formel eines 3-Amino-6.6-dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.1.3]-heptans aufgestellt und halten Pinylamin für diastereoisomer mit Pinocarvylamin (S. 55).

$H_2N\cdot HC—C(:CH_2)—CH$ / CH_2 / H_2C — CH — $C(CH_3)_2$

3. ***2¹-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2), Aminopinen***, „Aminoterebenthen" $C_{10}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nitropinen (Bd. V, S. 154) mit Zinkstaub und Essigsäure (PESCI, BETTELLI, *G.* **16**, 341; P., *G.* **16**, 221). Man befreit die saure Flüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf von neutralen Verbindungen, dampft ein, übersättigt mit Kalk und treibt die Base mit Wasserdampf über (WALLACH, ISAAC, *A.* **346**, 244). — Farblose, bewegliche, nach Trimethylamin und faulem Holz riechende Flüssigkeit. Kp_{755}: 197—200° (geringe Zersetzung); Kp_{40}: 117° (P., B.); Kp_{12}: 95° (W., I.). D^{20}: 0,9320; n_D^{20}: 1,4957 (W., I.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, CS_2, Ligroin, Chloroform (P., B.). Absorbiert an der Luft lebhaft CO_2 (P., B.). — Färbt sich beim Aufbewahren gelb (P., B.). Durch Umsetzung des Oxalats mit $NaNO_2$ und wiederholte Oxydation des Reaktionsproduktes mit Chromsäure entsteht schließlich Cuminsäure (Bd. IX, S. 546) (W., I.). — Physiologische Wirkung: ALBERTONI, *G.* **16**, 343. — $C_{10}H_{17}N + HCl$. Rechteckige Tafeln; zersetzt sich gegen 140°, ohne zu schmelzen; löslich in Wasser und Alkohol; die wäßr. Lösung ist linksdrehend (P., B.). — $2C_{10}H_{17}N + H_2SO_4$. Krystallinisch; α_D: —1°55′ (in 6,05%iger wäßr. Lösung, l = 10 cm) (W., I.). — Oxalat $2C_{10}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und verd. Alkohol (P., B.). — $2C_{10}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln; unlöslich in kaltem Wasser, wird durch siedendes Wasser zersetzt (P., B.).

$$\begin{array}{l} HC = C(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH \\ \quad | \qquad H_2C \qquad | \\ H_3C - CH - C(CH_3)_2 \end{array}$$

Dimethylaminopinen-hydroxymethylat $C_{13}H_{25}ON = C_{10}H_{15} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von CH_3I auf Aminopinen in methylalkoholischer Lösung (PESCI, BETTELLI, *G.* **16**, 344) oder beim Schütteln mit Natronlauge (WALLACH, ISAAC, *A.* **346**, 245). — Jodid $C_{13}H_{24}N \cdot I$. Rechteckige Blättchen (aus Alkohol) (P., B.). Krystalle (aus Methylalkohol + Äther); F: 198° (W., I.). In Alkohol leichter löslich als in Wasser (P., B.). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystallkörner, fast unlöslich in Wasser (P., B.).

[2-Carboxy-benzoyl]-aminopinen $C_{18}H_{21}O_3N = C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Phthalylaminopinen (Syst. No. 3210) mit Kalilauge (PESCI, *G.* **21 I**, 2). — Feine Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 109—111°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — $AgC_{18}H_{20}O_3N$. Amorpher Niederschlag.

4. ***3-Amino-6.6-dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.1.3]-heptan, Pinocarvylamin*** $C_{10}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Oxim des inakt. Pinocarvons (Bd. VII, S. 162) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **346**, 223). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 87—88°.

$$\begin{array}{l} H_2N \cdot HC - C(:CH_2) \cdot CH \\ \quad | \qquad CH_2 \qquad | \\ H_2C - CH - C(CH_3)_2 \end{array}$$

5. ***„Camphenamin"*** $C_{10}H_{17}N = \begin{array}{l} H_2C \cdot C(CH_3) - CH \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad \| \\ H_2C \cdot CH —— C \cdot NH_2 \end{array}$ (?) s. S. 50.

6. ***„Aminocamphen"*** $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15} \cdot NH_2$ [1]). *B.* Aus „Nitrocamphen" (Bd. V, S. 166) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (FORSTER, *Soc.* **79**, 649). — Durchsichtige camphenähnliche Masse. F: 46°. Kp_{158}: 191—192°. $[\alpha]_D^{17}$: +59,7° (0,4453 g in 25 ccm absol. Alkohol); +43,4° (0,4803 g in 25 ccm Benzol). — Reduziert neutrale $KMnO_4$-Lösung, nicht aber ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung. Entfärbt Brom in Chloroformlösung. Das Sulfat liefert mit KNO_2 in wäßr. Lösung „Oxycamphen" (Bd. VI, S. 100). Durch Einw. von Acetanhydrid entsteht ein Körper vom F: 79° neben Campher. — Sulfat. Blättchen (aus Wasser). F: 256° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — $2C_{10}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Blaßrote sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). F: 243° (Zers.).

„Methylaminocamphen" $C_{11}H_{19}N = C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus „Benzalaminocamphen"-jodmethylat (s. u.) durch Erhitzen mit feuchtem Essigester (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **85**, 335). — Farbloses Öl. Kp_{756}: 202°. D^{22}: 0,9171. $[\alpha]_D$: +28,7° (0,5447 g in 25 ccm absol. Alkohol). — $C_{11}H_{19}N + HI$. Krystalle (aus Wasser). — $2C_{11}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

„Benzalaminocamphen" $C_{17}H_{21}N = C_{10}H_{15} \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Aminocamphen" und Benzaldehyd (FORSTER, *Soc.* **79**, 650). — Sechsseitige Platten (aus Alkohol). F: 63°.

„Benzalaminocamphen"-jodmethylat $C_{18}H_{24}NI$. *B.* Aus „Benzalaminocamphen" und CH_3I bei 100° im geschlossenen Rohr (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **85**, 335). — Gelbe Krystalle. — Liefert beim Erhitzen mit feuchtem Essigester das Hydrojodid des „Methylaminocamphens".

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] LIPP, *A.* **399**, 243.

„**Benzoylaminocamphen**“ $C_{17}H_{21}ON = C_{12}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Aminocamphen“ und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (FORSTER, *Soc.* **79**, 650). — Nadeln (aus Petroläther). F: 157°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{18}$: +30,9° (0,3701 g in 25 ccm absol. Alkohol).

3. Amine $C_{12}H_{21}N$.

1. ***5-Amino-1.1-dimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclohexen-(3) (?), {3.3-Dimethyl-5-[β.β-dimethyl-vinyl]-cyclohexen-(5)-yl}-amin (?)*** $C_{12}H_{21}N = H_2C\langle{CH(NH_2)\cdot CH \atop C(CH_3)_2\cdot CH_2}\rangle C\cdot CH:C(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus dem Oxim des 1.1-Dimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclohexen-(3)-ons-(5) (?) (Bd. VII, S. 165) mit Natrium in Alkohol, neben einem dickflüssigen Öl vom Kp_{12}: 156—160² (KNOEVENAGEL, SCHWARTZ, *B.* **39**, 3450). — Öl vom Geruch der hydroaromatischen Amine. Kp_{14}: 108—112°. — $C_{12}H_{21}N + H_2SO_4$. Krystalle. F: 115—116°; sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser.

2. ***2³-Amino-1.2-dimethyl-2-propyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan (?), tricyclisches Eksantalylamin*** $C_{12}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43** [1910], 1722. — *B.* Aus dem Nitril der tricyclischen Eksantalsäure (Bd. IX, S. 90) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **40**, 3323). — Kp_9: 110—112° (S., *B.* **41**, 1491); Kp_9: 113—116° (S., *B.* **40**, 3323). D^{18}: 0,9409 (S., *B.* **41**, 1491); D^{20}: 0,94 (S., *B.* **40**, 3323). n_D^{18}: 1,4915 (S., *B.* **41**, 1491); n_D^{20}: 1,4895 (S., *B.* **40**, 3323). α_D: +4°30′ (l = 10 cm) (S., *B.* **40**, 3323). — Oxalat. F: 194² (S., *B.* **41**, 1491). — Pikrat $C_{12}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 183—194° (S., *B.* **40**, 3323).

(Formel: H_2C, CH, CH_2, HC, CH Ring mit $C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ und $C\cdot CH_3$ (?))

4. 3-Amino-1-methyl-2 oder 4-[3-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexan

$C_{14}H_{25}N = H_2C\langle{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2 —— CH_2}\rangle C:C\langle{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH(NH_2)\cdot CH_2}\rangle CH_2$ oder $H_2C\langle{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2 —— CH_2}\rangle C:C\langle{CH_2 —— CH_2 \atop CH(NH_2)\cdot CH_2}\rangle CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des 1-Methyl-2 oder 4-[3-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanons-(3) (Bd. VII, S. 172) durch Reduktion (WALLACH, *B.* **29**, 1596). — Krystalle. F: 50°. Kp_{30}: 165—166°. — $C_{14}H_{25}N + HCl$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

5. Amin $C_{15}H_{27}N = C_{15}H_{25}\cdot NH_2$. *B* Das bei der Oxydation des Cedrens (Bd. V, S. 460) mit CrO_3 entstehende Rohketon liefert mit Hydroxylamin ein Oxim $C_{15}H_{25}ON$ (Kp_{11}: 160° bis 180°), aus welchem durch Reduktion mit Natrium in Alkohol ein Amin $C_{15}H_{27}N$ entsteht (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **40**, 3527). — Kp_9: 145—150°. D^{15}: 0,979. n_D: 1,5097. α_D: —20°36′ (l = 10 cm). — $2C_{15}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$.

4. Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

In diese Reihe gehören die von den einfachsten aromatischen Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Monoamine (aromatische Amine), die, je nachdem die Aminogruppe am Kern oder an einer Seitenkette haftet, als Arylamine und Aralkylamine unterschieden werden können.

Physikalische Eigenschaften. Dampfspannkraft: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 605, 621, 627, 636. — Kryoskopisches Verhalten: PATERNÒ, *G.* **19**, 662; AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 451; ODDO, SCANDOLA, *G.* **39 I**, 569; *Ph. Ch.* **88**, 142; HANTZSCH, *G.* **39 II**, 512; *Ph. Ch.* **88**, 204. — Optisches Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* **18**, 216; KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **29**, 646. Absorption im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1341; BALY, EWBANK, *Soc.* **97**, 1358, 1359; KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 290; vgl. auch LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3440. — Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. — Spezifische Wärme, latente Verdampfungswärme: LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 108, 121. — Bildungswärme und Verbrennungswärme: PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 146, 202; LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 395; SWARTS, *R.* **28**, 154; *C.* **1909 I**, 1989.

Die aromatischen Amine sind schwache Basen, deren Salze in wäßr. Lösung teilweise hydrolytisch gespalten sind. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit aromatischer Amine gibt keine genauen Werte für die Berechnung ihrer Dissoziationskonstanten (vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 369). Man kann jedoch aus dem Hydrolysegrad ihrer Salze, welcher nach verschiedenen Methoden (vgl. LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 561) gemessen wird, die elektrolytische Dissoziationskonstante der aromatischen Amine berechnen. Hydrolysegrad bei den Hydrochloriden aromatischer Amine, bestimmt durch Zuckerinversion: WALKER, ASTON, *Soc.* **67**, 580; bestimmt durch Verteilung zwischen Wasser und Benzol: FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1717; bestimmt durch Farbveränderung von Methylorange: VELEY, *Soc.* **93**, 2124; bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung: WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 339; BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 322; bestimmt auf Grund der verschiedenen Beweglichkeit der Amin-Ionen und Wasserstoff-Ionen: DENISON, STEELE, *Soc.* **89**, 1008, 1386. Zur Salzhydrolyse vgl. ferner die Angaben bei Anilin, S. 63. Bestimmung der Dissoziationskonstanten aromatischer Amine aus der Erhöhung der Löslichkeit von Zimtsäure: LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 394. Zur Ermittlung der Affinität aromatischer Amine aus der (colorimetrisch bestimmten) Verteilung von Salzsäure zwischen den zu untersuchenden Aminen und Dimethylaminoazobenzol vgl. LELLMANN, GROSS, *A.* **260**, 279; **263**, 287; LELLMANN, GÖRTZ, *A.* **274**, 121; LELLMANN, LIEBMANN, *A.* **276**, 141; vgl. dagegen BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 318. Verhalten der aromatischen Amine gegen Indicatoren: ASTRUC, *C. r.* **129**, 1021. Geschwindigkeit der Absorption von Chlorwasserstoff: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 322. Zur Bindung von Halogenwasserstoffen vgl. auch KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4379; KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 385, 2483. Wärmetönung bei der Neutralisation aromatischer Amine mit Salzsäure: LUGININ, *B.* **10**, 974; *A. ch.* [5] **17**, 229. Schmelzpunkte und Siedepunkte der Hydrochloride aromatischer Amine: ULLMANN, *B.* **31**, 1698. Salzbildung primärer aromatischer Amine mit Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$: WAHL, *C. r.* **133**, 1215; *Bl.* [3] **27**, 1220; mit Phosphorsäure: RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 219, 243, 280.

Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 112. Leuchtfähigkeit der Dämpfe aromatischer Amine bei Einw. von Teslaströmen: KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 723; **28**, 695; *B.* **33**, 1730; Beziehungen zwischen dieser Leuchtfähigkeit und der magnetischen Molekularrotation: KAU., *B.* **34**, 689. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1207, 1244. Einfluß der Salzbildung auf die magnetisch optische Anomalie der Arylamine: KAUFFMANN, *J. pr.* [2] **67**, 337.

Chemisches Verhalten. Addition von Brom an halogenwasserstoffsaure Salze der aromatischen Amine und Substitutionsregelmäßigkeiten bei den Umlagerungen der entstandenen Perbromide in kernsubstituierte Amine: FRIES, *B.* **37**, 2338; *A.* **346**, 129; vgl. auch JACKSON, CLARKE, *Am.* **34**, 262; **36**, 409. Ersetzung von Brom durch Chlor in halogenierten Anilinen: CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 822; vgl. auch REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1543. Ersetzung von Brom durch die Nitrogruppe in symm. trihalogenierten Anilinen: ORTON, *Soc.* **81**, 490. Primäre aromatische Amine geben in mineralsaurer Lösung mit salpetriger Säure Diazoniumverbindungen. Reaktionsgeschwindigkeit des Diazotierungsprozesses: HANTZSCH, SCHÜMANN, *B.* **32**, 1691; SCHÜMANN, *B.* **33**, 527. Einfluß von Substituenten auf die Diazotierbarkeit aromatischer Amine: CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 410; CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 48; ODDO, AMPOLA, *R. A. L.* [5] **5** II, 315; *C.* **1897** I, 55.

Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Umsetzung aromatischer Amine mit Alkylhalogeniden: MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 617; *B.* **30**, 2967; **31**, 1425. Einfluß chemisch indifferenter Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit dieser Umsetzung: MENSCHUTKIN, Ж. **32**, 46; *C.* **1900** I, 1071; *Ph. Ch.* **34**, 159. Hindernder Einfluß von o-Substituenten primärer aromatischer Amine auf die Entstehung von Kohlenstoff-Stickstoff-Ringen bei der Einw. von 1.3- oder 1.4- oder 1.5-Dibromiden: SCHOLTZ, *B.* **31**, 415, 627, 1154, 1707; SCHOLTZ, FRIEMEHLT, *B.* **32**, 848; SCHOLTZ, *B.* **32**, 2251; SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 853. N.N-Dialkylierte Arylamine werden durch Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure in Dialkylarylaminoxyde übergeführt (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 344; BA., RUDOLF, *B.* **35**, 1082); über den hindernden Einfluß von o-Substituenten auf die Oxydierbarkeit tertiärer Arylamine durch Sulfomonopersäure vgl. BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **39**, 4285. Zur Erschwerung der Substitution von o-ständigen Kernwasserstoffen in aromatischen Aminen durch Alkylierung der NH_2-Gruppe vgl. FRIES, *A.* **346**, 146, 154. N.N-Dialkylierte Arylamine mit unbesetzter p-Stellung geben mit salpetriger Säure p-Nitrosoderivate. Durch o-Substituenten wird diese Reaktion verhindert (vgl. WURSTER, RIEDEL, *B.* **12**, 1796; MENTON, *A.* **263**, 331; FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 629; vgl. auch GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 94). Zur nitrierenden Wirkung der salpetrigen Säure auf sekundäre und tertiäre Arylamine vgl. STOERMER, *B.* **31**, 2523; HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **31**, 2987.

Untersuchungen über die Fähigkeit tertiärer Arylamine, sich mit Alkylhalogeniden zu quartären Ammoniumverbindungen zu vereinigen: WEDEKIND, *B.* **32**, 511; *A.* **319**, 90; vgl. auch MENSCHUTKIN, SIMANOWSKI, Ж. **35**, 205; *C.* **1903** II, 28. Über die Erschwerung bezw. Hinderung der Bildung von quartären Ammoniumverbindungen aus tertiären Aryl-

aminen und Alkylhalogeniden durch o-ständige Substituenten vgl.: E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 347, 1967; PINNOW, *B.* **34**, 1129; FRIES, *A.* **346**, 152. Über den hindernden Einfluß von o-Substituenten auf die Bildung von quartären Ammoniumverbindungen beim Erhitzen der salzsauren Salze von primären oder tertiären Arylaminen mit Methylalkohol vgl.: PINNOW, *B.* **32**, 1401; SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 252. Beim Erhitzen der Trialkylphenylammoniumjodide mit konz. Kalilauge spaltet sich von den Alkylen das kohlenstoffreichste zuerst ab (CLAUS, HOWITZ, *B.* **17**, 1326; CL., HIRZEL, *B.* **19**, 2785). Überführung der quartären Ammoniumsalze in tertiäre Arylamine durch Erhitzen mit Ammoniak: PINNOW, *B.* **32**, 1401.

Beim Erhitzen der Hydrochloride aromatischer Amine mit Methylalkohol auf 250—300° unter Druck erfolgt Substitution von Kernwasserstoffatomen durch die Methylgruppe; über Gesetzmäßigkeiten bei dieser Substitution vgl. LIMPACH, *B.* **21**, 640, 643.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Bildung von Alkyliden-bis-arylaminen $(R\cdot NH)_2CH\cdot R'$ aus primären aromatischen Aminen und aliphatischen Aldehyden und auf die Beständigkeit dieser Verbindungen vgl.: EIBNER, *A.* **302**, 342; **328**, 125; WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 937. o-Substitution vermindert die Fähigkeit der Dialkylaniline, sich mit Formaldehyd bezw. Benzaldehyd zu Diphenylmethan-Derivaten bezw. Triphenylmethanderivaten zu kondensieren (FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 629).

Untersuchungen über den Verlauf, die Geschwindigkeit und Grenze der Bildung von Säurearylamiden aus aromatischen Aminen und Fettsäuren: MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] **26**, 209; *B.* **15**, 2504; TOBIAS, *B.* **15**, 2443, 2866; BISCHOFF, *B.* **30**, 2321, 2467, 2475, 2477, 3177; MENSCHUTKIN, *Ph. Ch.* **34**, 165. Verlauf der Bildung von Säurearylamiden aus aromatischen Aminen und Fettsäuren in Gegenwart stärkerer Säuren (Halogenwasserstoffsäuren oder Pikrinsäure): GOLDSCHMIDT, WACHS, *Ph. Ch.* **24**, 354; MENSCHUTKIN, Ж. **35**, 343; *C.* **1903** II, 324; Ж. **38**, 285; *C.* **1906** I, 551; GOLDSCHMIDT, BRÄUER, *B.* **39**, 97. Über den Einfluß von o-Substituenten auf die Acetylierung aromatischer Amine mit Essigsäureanhydrid: ULFFERS, V. JANSON, *B.* **27**, 93; SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 534; FRIES, *A.* **346**, 153. Einfluß starker Säuren auf die Geschwindigkeit der Acetylierung o-substituierter aromatischer Amine mit Essigsäureanhydrid: SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1242. Schmelzpunktsregelmäßigkeiten der Fettsäurederivate aromatischer Amine: ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1033. Kryoskopisches Verhalten der Carbonsäurederivate aromatischer Amine: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 43; AUWERS, PELZER, *Ph. Ch.* **23**, 449. Zur Konstitution der Metallderivate von Säureaniliden vgl.: WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 382; WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **18**, 540; WHEELER, WALDEN, *Am.* **19**, 129; WHEELER, *Am.* **23**, 453; vgl. auch LANDER, *Soc.* **83**, 415. Die O-Alkylderivate der Acetarylamide $R\cdot N:C(O\cdot Alk)\cdot CH_3$ sieden viel niedriger als die N-Alkylderivate $R\cdot N(Alk)\cdot CO\cdot CH_3$ (LANDER, *Soc.* **79**, 691). Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Säurearylamiden durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1397. Umlagerung von Diacylanilinen $C_6H_5\cdot N(CO\cdot R)_2$ in o- oder p-substituierte Acylaminoketone $R\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot R$: CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 386.

Vergleichende Untersuchungen über die Bildung von α-Arylamino-fettsäure-estern, -amiden und -aniliden aus aromatischen Aminen und verschiedenen α-Brom-fettsäure-estern, -amiden und -aniliden: BISCHOFF, *B.* **30**, 2303, 2312, 2315, 2464, 2469, 2476, 2760, 2764, 2769, 3169, 3174, 3178; *B.* **31**, 2672, 2678, 3015, 3025.

Untersuchungen über Umlagerungen von N-halogenierten Acylarylaminen $R\cdot NHal\cdot CO\cdot R'$ in kernhalogenierte Verbindungen: CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1047; *B.* **32**, 3573; *Soc.* **77**, 134, 789, 797; CH., O., HURTLEY, *Soc.* **77**, 800; CH., O., EVANS, *B.* **33**, 3057; CH., O., *Soc.* **79**, 820; CH., *Soc.* **81**, 638, 815; CH., WADMORE, *Soc.* **81**, 984. Zum Mechanismus dieser Reaktion vgl. ARMSTRONG, *Soc.* **77**, 1049; CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 274; BLANKSMA, *R.* **21**, 367; **22**, 290; ACREE, JOHNSON, *Am.* **37**, 410; **38**, 265; ACREE, *Am.* **41**, 461; ORTON, JONES, *Soc.* **95**, 1456. Über Umlagerungen der N-Nitrosoderivate der sekundären fettaromatischen oder reinaromatischen Amine in p-Nitrosoderivate vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2991; **20**, 1247; KALLE & Co., D. R. P. 40379; *Frdl.* **1**, 339; IKUTA, *A.* **243**, 272; WACKER, *A.* **243**, 290; KOCH, *A.* **243**, 307; vgl. auch O. FISCHER, *A.* **286**, 149; FRANCIS, *Soc.* **71**, 422. Vergleichende Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Umsetzung von Salzen N.N-dialkylierter aromatischer Amine mit m- bezw. p-Diazobenzolsulfonsäure (Bildung von Aminoazoverbindungen): GOLDSCHMIDT, MERZ, *B.* **30**, 670; GO., BUSS, *B.* **30**, 2075; GO., BÜRKLE, *B.* **32**, 355; GO., KELLER, *B.* **35**, 3534. Durch o-Substituenten wird die Kuppelungsfähigkeit der Dialkylaniline gegenüber Diazoniumverbindungen vermindert; vgl. dazu FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 629.

Analytisches. Farbreaktionen aromatischer Amine bei der Oxydation mit Mangansalz: CRONER, *Ch. Z.* **31**, 948. Mikrochemischer Nachweis und Unterscheidung der aromatischen Amine: BEHRENS, *Fr.* **43**, 333. Farbreaktion von Säureaniliden: TAFEL, *B.* **25**, 412.

1. Aminobenzol, Phenylamin, Anilin $C_6H_7N = C_6H_5 \cdot NH_2$.

Geschichtliches.

Anilin wurde zuerst im Jahre 1826 von UNVERDORBEN bei der Destillation von Indigo erhalten und Krystallin genannt, weil es mit Schwefelsäure und Phosphorsäure gut krystallisierte Salze gibt (*Ann. d. Physik* **9**, 397). 1834 fand es RUNGE im Steinkohlenteerdestillat und gab ihm den Namen Kyanol von *κυάνεος* und oleum, weil es mit Chlorkalklösung eine blaue Färbung liefert (*Ann. d. Physik* **31**, 65, 513; **32**, 331). FRITZSCHE erhielt die Base 1840 durch Behandlung von Indigo mit heißer höchstkonzentrierter Kali- oder Natronlauge und starkes Erhitzen der entstandenen Masse (s. hierüber FRIEDLÄNDER, SCHWENK, *B.* **43** [1910], 1971) und nannte sie Anilin nach dem spanischen añil = Indigo (*J. pr.* [1] **20**, 453; *A.* **36**, 84; vgl. *J. pr.* [1] **23**, 67; *A.* **39**, 76). ZININ stellte 1842 Anilin durch Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium dar und bezeichnete es als Benzidam (*J. pr.* [1] **27**, 149; *A.* **44**, 286). Die Identität des Krystallins mit Anilin wurde von ERDMANN 1840 erkannt (*J. pr.* [1] **20**, 457; *A.* **38**, 88), die Identität des Benzidams mit Anilin von FRITZSCHE 1842 (*J. pr.* [1] **27**, 153), die Identität des Kyanols mit Krystallin bezw. Anilin und Benzidam von A. W. HOFMANN 1843 (*A.* **47**, 47). Die der Formel C_6H_7N entsprechende Zusammensetzung des Anilins wurde 1840 von FRITZSCHE ermittelt.

Nachdem W. H. PERKIN 1856 den ersten Teerfarbstoff Mauvein (Mauve) entdeckt hatte (MELDOLA, Nachruf auf W. H. PERKIN, *Soc.* **93**, 2220; *B.* **44** [1911], 919), stellte man Anilin im großen dar, zuerst aus rohem Nitrobenzol nach dem BÉCHAMPschen Verfahren (*A. ch.* [3] **42** [1854], 186, 193) mit Eisen und Essigsäure (MELDOLA, *Soc.* **93**, 2243; *B.* **44** [1911], 945), später mit Eisen und Salzsäure (vgl. CARO, *B.* **25** Ref., 988; MELDOLA, *Soc.* **93**, 2244). Aus reinem Nitrobenzol fabrizierte erst COUPIER 1866 (*Bl.* [2] **6**, 500) das Anilin.

Bildung.

Anilin entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle und findet sich daher im Steinkohlenteer (RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 65; **32**, 331). Bildet sich beim Erhitzen von Knochen und findet sich deshalb im Knochenöl (ANDERSON, *A.* **70**, 32, 35).

Anilin entsteht aus Cyclohexen-(1)-oxim-(3) (Bd. VII, S. 51) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 500).

Anilin bildet sich in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzol mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ (GRAEBE, *B.* **34**, 1778; vgl. JAUBERT, *C. r.* **132**, 841). Beim Erhitzen von Chlorbenzol mit Natriumamid in Gegenwart von Naphthalin (SACHS, *B.* **39**, 3011). Beim Erwärmen von Chlorbenzol mit wäßr. Ammoniaklösung bei Gegenwart von etwas Kupfersulfat unter Druck auf 180—200° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 204951; *C.* **1909** I, 475). Bei 8-stdg. Erhitzen von 5 g Brombenzol mit 2 g Ammoniumcarbonat und 40 g Natronkalk auf 360—370° (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] **48**, 465). Beim Erhitzen von Brombenzol mit Natriumamid in Gegenwart von Naphthalin (SACHS, *B.* **39**, 3011).

Aus Nitrosobenzol bildet sich Anilin neben vielen anderen Verbindungen durch Selbstzersetzung in benzolischer Lösung (BAMBERGER, *B.* **35**, 1606). Bei der Einw. wäßr. Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **33**, 1939). Bei der Reduktion von Nitrosobenzol mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure in siedender alkoh. Lösung, neben Chloranilinen (BLANKSMA, *R.* **25**, 369). Neben vielen anderen Verbindungen beim Behandeln von Nitrosobenzol mit p-Toluolsulfinsäure in Alkohol, Eisessig oder Chloroform (BAMBERGER, RISING, *B.* **34**, 228). Aus Nitrosobenzol durch Reduktion mit Phenylhydrazin (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 144).

Aus Nitrobenzol wurde Anilin erhalten nach folgenden Reduktionsverfahren: Durch Behandlung mit gasförmigem Wasserstoff in alkoholisch-wäßriger Lösung in Gegenwart von Palladium-Hydrosol bei gewöhnlicher Temperatur (PAAL, AMBERGER, *B.* **38**, 1406, 2414; PAAL, GERUM, *B.* **40**, 2209) oder durch Einw. von mit Wasserstoff beladenem Palladiumschwarz bei Gegenwart von Wasser (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **33**, 312; *B.* **11**, 1265). Durch Überleiten von Nitrobenzoldämpfen, gemischt mit einem großen Überschuß von Wasserstoff, über reduziertes Kupfer bei 300—400° oder über frisch reduziertes Nickel bei 200° oder über fein verteiltes Platin bei 230—310°; der Wasserstoff kann durch Wassergas oder durch gut gereinigtes Leuchtgas ersetzt werden (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **133**, 322; SENDERENS, D'ANDOQUE DE SÉRIÈGE, DE CHEFDEBIEN, D. R. P. 139457; *C.* **1903** I, 746). Durch elektrochemische Reduktion von Nitrobenzol in verd. Salzsäure bei Anwesenheit eines Zinnsalzes unter Anwendung von Zinnkathoden oder indifferenten Kathoden (z. B. Nickelkathoden) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 116942; *C.* **1901** I, 150; vgl. dazu CHILESOTTI, *Z. El. Ch.* **7**, 768; *C.* **31** II, 567). Durch elektrochemische Reduktion von Nitrobenzol in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferchlorür oder Eisenchlorür an indifferenten Kathoden (z. B. Platinkathoden) (BOEH. & S., D. R. P. 117007; *C.* **1901** I, 237). Durch elektrochemische

Reduktion von Nitrobenzol in ca. 60° warmer wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure und Anwendung einer Zinkkathode (ELBS, *Ch. Z.* **17**, 210; vgl. LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 325). Durch elektrochemische Reduktion von Nitrobenzol in verd. Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure unter Anwendung einer Bleikathode (LÖB, *Z. El. Ch.* **4**, 430; ELBS, SILBERMANN, *Z. El. Ch.* **7**, 591). Durch elektrochemische Reduktion einer Suspension von Nitrobenzol in Kochsalzlösung mit Kupferkathoden bezw. anderen Kathoden (Platin, Nickel) bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen (BOEH. & S., D. R. P. 130742, 131404; *C.* **1902** I, 960, 1138). Über die Bedeutung des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin vgl. LÖB, MOORE, *Ph. Ch.* **47**, 418. Anilin entsteht aus Nitrobenzol auch bei der Einw. des Kupfer-Zink-Paars in Gegenwart von Wasser (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **33**, 306, 312; *B.* **11**, 1265). Beim Kochen von Nitrobenzol mit 2—2,5 Tln. Zinkstaub und 5 Tln. Wasser (KREMER, *J.* **1893**, 410), neben Azobenzol und Azoxybenzol (WOHL, *B.* **27**, 1432). Bei der Einw. von Eisenpulver auf Nitrobenzol in heißem Wasser, das mit $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ versetzt ist (WOHL, *B.* **27**, 1436). Bei der Einw. von Aluminiumamalgam auf Nitrobenzol in wäßr. Alkohol (WISLICENUS, KAUFMANN, *B.* **28**, 1326; WI., *J. pr.* [2] **54**, 57). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit rotem Phosphor und Wasser auf 100° im geschlossenen Gefäß (WEYL, *B.* **39**, 4340). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,44) auf 104° (MILLS, *Soc.* **17**, 158; *J.* **1864**, 525). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit rotem Phosphor und Salzsäure (D: 1,19) im Druckrohr auf 140—160°, neben p-Chlor-anilin (WEYL, *B.* **40**, 3608). Anilin entsteht aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Calcium in alkoholisch-salzsaurer Lösung (BECKMANN, *B.* **38**, 904); mit Kupfer und Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 127815; *C.* **1902** I, 386); mit Zink und Salzsäure (A. W. HOFMANN, *A.* **55**, 200), neben p-Chlor-anilin (KOCK, *B.* **20**, 1568); mit Zinn und Salzsäure (vgl. ROUSSIN, *C. r.* **52**, 797; BEILSTEIN, *A.* **133**, 242), neben p-Chlor-anilin (BOEDTKER, *C. r.* **139**, 1174) und o-Chlor-anilin (BLANKSMA, *R.* **25**, 368); mit Zinnchlorür und Salzsäure (KEKULÉ, *Z.* **1868**, 695), neben o- und p-Chlor-anilin (BLANKSMA, *R.* **25**, 369; vgl. FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 524); mit Zinn und Bromwasserstoffsäure, neben o- und p-Brom-anilin (BLANKSMA, *R.* **25**, 369); mit Eisenspänen und Essigsäure (BÉCHAMP, *A. ch.* [3] **42**, 193) sowie mit Eisenspänen und Salzsäure (vgl. H. E. ROSCOE, C. SCHORLEMMER, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Bd. IV [Braunschweig 1886—1889], S. 175). Beim Kochen von Nitrobenzol mit einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (ALOY, RABAUT, *Bl.* [3] **33**, 654; GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3562). Bei Behandlung von Nitrobenzol mit alkoh. Schwefelammonium in der Wärme (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 149; *A.* **44**, 286). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Na_2S_2 in wäßriger (KUNZ, D. R. P. 144809; *C.* **1903** II, 813) oder alkoholischer (BLANKSMA, *R.* **28**, 106) Lösung. Aus Nitrobenzol durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Druckrohr auf 125° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **76**, 299) oder durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2060). Anilin wird aus Nitrobenzol auch erhalten beim Erwärmen mit einem Gemisch von rotem Phosphor und Natronlauge (WEYL, *B.* **40**, 970), durch Erhitzen mit einer Lösung von arseniger Säure in konz. Natronlauge (WÖHLER, *A.* **102**, 127), durch Erhitzen mit Eisen und Natronlauge (Chem. Fabr. WEILER-TER-MEER, D. R. P. 138496; *C.* **1903** I, 372). Anilin entsteht neben anderen Verbindungen in geringer Menge bei der Belichtung einer Lösung von Nitrobenzol in Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **19**, 2900; **39**, 3813; *R. A. L.* [5] **11** I, 277; **14** II, 376; *G.* **33** I, 355; **39** II, 173) sowie in Propylalkohol und Isoamylalkohol (CI., SI., *B.* **39**, 3813; *R. A. L.* [5] **14** II, 376; *G.* **36** II, 173). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Traubenzucker und konzentrierter Kalilauge (VOHL, *J.* **1863**, 410). Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf Nitrobenzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben anderen Verbindungen (BEWAD, Ж. **20**, 133; **32**, 533; *J. pr.* [2] **63**, 238; vgl. LACHMAN, *Am.* **21**, 445). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Phenylhydrazin (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 143). Durch enzymatische Reduktion des Nitrobenzols, so durch die Wirkung eines aus Pferdenieren durch Wasser extrahierbaren Enzyms (ABELOUS, GÉRARD, *C. r.* **130**, 420) oder durch die Hefereduktasen (POZZI-ESCOT, *C.* **1904** I, 1646).

Anilin entsteht neben Azoxybenzol bei längerer Einw. luftfreier Natronlauge auf Phenylhydroxylamin (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 272). In geringer Menge beim Kochen von Phenylhydroxylamin mit alkoh. Schwefelsäure, neben Azoxybenzol, o- und p-Amino-phenol, o- und p-Phenetidin und anderen Produkten (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1501). Anilin entsteht bei der Einw. von Natrium auf Phenylhydrazin, neben dessen Natriumverbindung (MICHAELIS, *B.* **19**, 2448). Läßt man auf eine kalte wäßrige Emulsion von Phenylhydrazin Jod einwirken, so entstehen Anilin und Diazobenzolimid (E. FISCHER, *B.* **10**, 1335; *A.* **190**, 145; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **66**, 335). Phenylhydrazin zerfällt bei energischer Behandlung mit konz. Salzsäure und Zinkstaub glatt in Anilin und NH_3 (E. FISCHER, *A.* **239**, 248). Anilin entsteht neben Benzol und Stickstoff aus Phenylhydrazin durch Behandlung mit überschüssiger FEHLINGscher Lösung in wäßr. Suspension in der Kälte (E. FISCHER, *A.* **190**, 101). Anilin bildet sich neben Diazobenzolimid bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf salzsaures Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (E. FISCHER, *B.* **10**, 1334; *A.* **190**, 94). Salicylaldehyd-phenylhydrazon liefert bei der trocknen Destillation Anilin und Salicylsäurenitril, neben

anderen Produkten (ANSELMINO, *B.* **36**, 580). Hydrazobenzol reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von Anilin und Benzol (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 142). Hydrazobenzol zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Bildung von Anilin und Azobenzol (A. W. HOFMANN, *J.* **1863**, 425). Hydrazobenzol läßt sich mit Eisen und Natronlauge zu Anilin reduzieren (Chem. Fabr. WEILER-TER-MEER, D. R. P. 138496; *C.* **1903 I**, 372). Anilin entsteht neben Benzidin und Diphenylin aus Azobenzol in heißer alkoholischer Lösung durch eine Lösung von Zinn in konz. Salzsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 330). Entsteht auch aus p-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) durch reduktive Spaltung mit alkoh. Ammoniumsulfhydrat, alkoh. Ammoniumsulfid oder mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4110), aus p-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) durch reduktive Spaltung mit Zinn und Salzsäure (MARTIUS, GRIESS, *J.* **1865**, 419) oder mit Phenylhydrazin (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 142). Anilin entsteht als Hauptprodukt neben wenig Benzidin aus Azoxybenzol bei der Einw. von Zinnchlorür in alkoh. Lösung oder von alkoh. Schwefelammonium (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 325). Anilin entsteht neben Phenylhydrazin bei Behandlung von Diazoaminobenzol mit Zinkstaub und Essigsäure in kalter alkoh. Lösung (E. FISCHER, *A.* **190**, 77). Diazoaminobenzol zerfällt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Anilin und Phenol (GRIESS, *A.* **121**, 262). Behandelt man Diazoaminobenzol, gelöst in Äther, vorsichtig mit Bromwasserstoffsäure, so bilden sich Anilinhydrobromid und Benzoldiazoniumbromid (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 715). Fügt man Benzoldiazoniumchloridlösung unter Kühlung zu überschüssiger alkal. Hydroxylaminlösung, so erhält man Anilin neben Diazobenzolimid (MAI, *B.* **25**, 373). Ein Gemisch äquimolekularer Lösungen von Benzoldiazoniumsulfat und Hydrazinsulfat gibt beim Eingießen in überschüssige sehr verd. Natronlauge Anilin, Stickstoffwasserstoffsäure, Diazobenzolimid und Ammoniak (CURTIUS, *B.* **26**, 1265).

Anilin bildet sich beim Erhitzen von Phenol mit Ammoniak auf ca. 220—280° (LETHEBY, *Chem. N.* **16**, 55). Entsteht ferner aus Phenol beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 280—300°, neben Diphenylamin und Diphenyläther (MERZ, WEITH, *B.* **13**, 1299; vgl. MERZ, MÜLLER, *B.* **19**, 2902). Die Ausbeute an Anilin steigt, wenn man dem Gemenge Salmiak zusetzt und auf ca. 300° erhitzt (MERZ, MÜLLER, *B.* **19**, 2906, 2916). Anilin entsteht auch beim Erhitzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Natriumamid (JACKSON, WING, *B.* **19**, 903), zweckmäßig in Gegenwart von Naphthalin (SACHS, *B.* **39**, 3014).

Anilin entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Benzylazid (Bd. V, S. 350) mit verd. Schwefelsäure (CURTIUS, DARAPSKY, *J. pr.* [2] **63**, 429). N-Chlor-benzamid liefert beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge glatt Anilin (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* **35**, 2751). Beim Kochen von Benzoesäureazid mit Alkohol erhält man Phenylcarbamidsäureäthylester, der beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 120° Anilin abspaltet (CURTIUS, *B.* **27**, 779; *J. pr.* [2] **52**, 214). Anthranilsäure zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anilin und CO_2 (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **23**, 79; *A.* **39**, 86; LIEBIG, *A.* **39**, 94). Anilin entsteht aus p-Amino-benzoesäure beim Erhitzen mit mäßig starker Salzsäure auf 180° (WEITH, *B.* **12**, 105) sowie beim Erhitzen mit festem Kali (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 268). Acetophenonoxim gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BECKMANN, *B.* **20**, 1509), beim Erhitzen mit einem mit HCl gesättigten Gemisch von Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid auf 100° (BECK., *B.* **20**, 2581) oder mit Acetylchlorid auf 100° (BECK., *B.* **20**, 2583) Acetanilid, das durch alkoh. Kali zu Anilin verseift wird (STÄDELER, ARNDT, *J.* **1864**, 425). Anilin entsteht bei der Destillation von Isatin (Syst. No. 3206) mit Ätzkali (A. W. HOFMANN, *A.* **53**, 11). Durch Destillation von Indigo (Syst. No. 3599) (UNVERDORBEN, *Ann. d. Physik* **8**, 397). Durch Behandlung von Indigo mit heißer höchstkonzentrierter Alkalilauge und starkes Erhitzen der entstandenen Masse (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **20**, 453; **23**, 67; *A.* **36**, 84; **39**, 76; vgl. FRIEDLÄNDER, SCHWENK, *B.* **43** [1910], 1971). Aus Anthroxansäure (Syst. No. 4308) durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 150° (HELLER, *J. pr.* [2] **80**, 322).

Darstellung.

Darstellung im kleinen. Zu einem Gemisch von 90 g granuliertem Zinn und 50 g Nitrobenzol gibt man allmählich 250 g konz. Salzsäure, indem man durch zeitweises Kühlen mit kaltem Wasser die Reaktion mäßigt. Zuletzt erwärmt man noch 1 Stde. auf dem Wasserbade. Dann verdünnt man mit 100 g Wasser, gibt allmählich eine Lösung von 150 g Natriumhydroxyd in 200 g Wasser hinzu und destilliert das Anilin mit Wasserdampf über. Man äthert das Destillat aus, trocknet die ätherische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd, verdampft den Äther und reinigt das Anilin durch Destillation (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Auflage [Leipzig 1914], S. 202).

Darstellung im großen. In der Technik reduziert man das Nitrobenzol stets mit Eisen und Salzsäure, und zwar braucht man von letzterer nur $^1/_{40}$ der nach der Gleichung $C_6H_5 \cdot NO_2 + 2Fe + 6HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2FeCl_3 + 2H_2O$ erforderlichen Menge; über den Mechanismus der Reduktion vgl. WITT, *Ch. I.* **10**, 218; WOHL, *B.* **27**, 1436, 1815.

Beschreibung des technischen Verfahrens in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1 [Berlin-Wien 1914], S. 435.

Über Nebenprodukte, die gelegentlich bei der Fabrikation von Anilin erhalten worden sind, vgl. A. W. HOFMANN, *C. r.* **55**, 781, 901; *J.* **1862**, 343, 344; JACKSON, *B.* **9**, 968; **10**, 961; AHRENS, BLÜMEL, *B.* **36**, 2713.

Physikalische Eigenschaften.
(Vgl. auch den folgenden Abschnitt.)

Anilin ist ein farbloses Öl von schwachem charakteristischem Geruch (RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 65, 513). Es brennt mit glänzender Flamme unter Abscheidung von Kohle (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 50). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —8° (LUCIUS, *B.* **5**, 154), —7,03° (DE FORCRAND, *C. r.* **136**, 945 Anm. 3); Erstarrungspunkt: —5,96° (AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 35). $Kp_{762,2}$: 183,1° (korr.) (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 383); Kp_{760}: 183,7° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 221), 184° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1207), 184,13° (CALLENDAR, GRIFFITHS, *Chem. N.* **63**, 2), 184,25° (LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 116); $Kp_{738,4}$: 182,5—182,6° (BRÜHL, *A.* **200**, 187); Kp_{731}: 181° (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314); Kp_{760}: 183,8° (korr.); Kp_{700}: 180,8°; Kp_{600}: 175,0°; Kp_{500}: 168,7°; Kp_{400}: 161,1°; Kp_{300}: 151,5°; Kp_{200}: 138,8°; Kp_{150}: 130,8°; Kp_{100}: 119,4°; Kp_{50}: 101,9°; Kp_{25}: 87,1°; Kp_{20}: 82,8°; Kp_{15}: 77,2°; Kp_{10}: 69,2° (KAHLBAUM, v. WIRKNER, Studien über Dampfspannkraftmessungen, 2. Abt., 1. Hälfte [Basel 1897], S. 54, 64; KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 601). Über Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen vgl. auch RAMSAY, YOUNG, *Ph. Ch.* 1, 248; NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 655; TRAVERS, USHER, *Ph. Ch.* **57**, 373. Anilin ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. — D^0: 1,0361; $D^{13,7}$: 1,0251 (KOPP, *A.* **100**, 23); D_4^0: 1,03790; $D_4^{11,47}$: 1,02763 (THORPE, *Soc.* **37**, 221). D_4^4: 1,0342; D_{10}^{10}: 1,0292; D_{15}^{15}: 1,0254; D_{20}^{20}: 1,0219; D_{25}^{25}: 1,0191; D_{50}^{50}: 1,0019; D_{70}^{70}: 0,9985; D_{80}^{80}: 0,9957; D_{90}^{90}: 0,9931; D_{95}^{95}: 0,9919 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1207). $D^{7,4}$: 1,0322; D^{13}: 1,016 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). $D_4^{14,3}$: 1,0270; $D_4^{16,1}$: 1,0241 (JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 388). D^{15}: 1,0260 (LOOMIS, *Ph. Ch.* **32**, 601). $D_4^{18,4}$: 1,02324 (RATZ, *Ph. Ch.* **19**, 99). D_4^{20}: 1,0216 (BRÜHL, *A.* **200**, 187; *Ph. Ch.* **16**, 216), 1,0217 (KNOPS, zitiert bei WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 229), 1,0218 (TSAKALOTOS, *Ph. Ch.* **69**, 36) 1,0220 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 229). D^{29}: 1,0138; $D^{51,7}$: 0,9944; $D^{87,1}$: 0,9810 (MORGAN, HIGGINS, *Ph. Ch.* **64**, 180). Dichte beim Siedepunkt unter verschiedenen Drucken: NEUBECK, *Ph. Ch.* 1, 655. Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* **37**, 222; HEILBORN, *Ph. Ch.* **7**, 375; vgl. KOPP, *A.* **100**, 21; KREMANN, EHRLICH, *M.* **26**, 851; WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 145. $n_D^{7,5}$: 1,5921 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246); $n_D^{11,2}$: 1,59073 (PERKIN, *Soc.* **61**, 308); n_D^{13}: 1,5828 (GLADSTONE); n_α^{20}: 1,57904; n_β^{20}: 1,60380; n_γ^{20}: 1,62023 (KNOPS, zitiert bei WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 229); n_α^{20}: 1,57926; n_D^{20}: 1,58632; n^{20}: 1,60411; n_γ^{20}: 1,62036 (WEEGMANN, *Ph. Ch.* **2**, 229); n_α^{20}: 1,57948; n_D^{20}: 1,58629; n_γ^{20}: 1,62074 (BRÜHL, *A.* **200**, 187; *Ph. Ch.* **16**, 216); n_D^{22}: 1,5848 (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315). Ultraviolette Absorption des Anilindampfes: PAUER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **61**, 374; GREBE, *C.* **1906** I, 341. Absorption der alkoh. Lösung im Ultraviolett: PAUER; KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 290; LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3441. Absorption der alkoh. Lösung des salzsauren Anilins im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1341; LEY, ULRICH. Die alkoh. Lösung des Anilins zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft blauviolette Phosphorescenz (KOWALSKI, *C. r.* **149**, 280; DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618); die gleiche Erscheinung zeigt die alkoh. Lösung des salzsauren Anilins: Dz., Ko. Kompressibilität: RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 324. Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 82. Oberflächenspannung: RAMSAY, SHIELDS, *Ph. Ch.* **12**, 466; DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328; CHRISTOFF, *Ph. Ch.* **55**, 633; RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478; KREMANN, EHRLICH, *M.* **29**, 865; PEDERSEN, *C.* **1906** I, 435; MORGAN, STEVENSON, *Ph. Ch.* **63**, 162; MORGAN, HIGGINS, *Ph. Ch.* **64**, 182; WALDEN, *Ph. Ch.* **65**, 170. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. Innere Reibung: GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315; BECK, *Ph. Ch.* **48**, 651; KREMANN, EHRLICH, *M.* **29**, 876; WAGNER, *Ph. Ch.* **46**, 875. Schmelzwärme: DE FORCRAND, *C. r.* **136**, 945. Verdampfungswärme: MARSHALL, *Philos. Magazine* [5] **43**, 29; LUGININ, *C. r.* **132**, 88; *A. ch.* [7] **27**, 121; Ж. **36**, 672; *C.* **1904** II, 900; KURBATOW, Ж. **34**, 766; *C.* **1903** I, 571. Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Anilins bei konstantem Volumen: 817,8 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 149), 814,61 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 409), 816,03 Cal. (SWARTS, *C.* **1909** I, 1989; *R.* **28**, 160). Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Anilins bei konstantem Druck: 818,5 Cal. (PETIT), 810,7 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266), 815,3 Cal. (LEMOULT), 816,76 Cal. (SWARTS). Molekulare Verbrennungswärme des dampfförmigen Anilins bei konstantem Druck: 838,47 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 348). Spezifische Wärme: LUGININ, *C. r.* **132**, 88; *A. ch.* [7] **27**, 108; DE FORCRAND, *C. r.* **136**, 945; TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 429. Spezifische Wärme bei t°: 0,4706 + 0,0007 t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 390). Wärmeleitfähigkeit: LEES, *C.* **1905** I, 652. Kritische Temperatur: 425,65°; kritischer Druck: 52,35° Atm. (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1315; *C. r.* **134**, 168).

Anilin (genauer ausgedrückt: das ihm entsprechende Aniliniumhydroxyd $C_6H_5 \cdot NH_3 \cdot OH$) ist eine schwache Base. Anilin verbindet sich mit 1 Äquivalent Säure (z. B. Salzsäure, Essigsäure) zu Salzen, die in wäßr. Lösung teilweise hydrolysiert sind (vgl. unten) und sauer reagieren (vgl. MENSCHUTKIN, *B.* **16**, 316). Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Anilin bei —75°: KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4379. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure: VIGNON, *Bl.* [2] **50**, 156; LUGININ, *A. ch.* [5] **17**, 231; *B.* **10**, 974; OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 591; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **21**, 364; mit Schwefelsäure: VIGNON; BERTHELOT; mit Essigsäure: VIGNON; BERTHELOT; TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 432; mit Benzoesäure: BERTHELOT. Wärmetönung beim Vermischen von Anilin und Essigsäure oder Benzoesäure in Benzollösung: VIGNON, ÉVIEUX, *C. r.* **146**, 1317; *Bl.* [4] **3**, 1013. Die wäßr. Anilinlösung zeigt keine Reaktion gegen Lackmus und Curcuma, wandelt aber den violetten Farbstoff der Dahlien in Grün um (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 52). Anilin reagiert in wäßr.-alkoh. Lösung gegen Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022). Aus seinen Salzen wird das Anilin durch Ätzalkalien und auch durch Ammoniak ausgeschieden; in der Wärme wird umgekehrt (infolge der Flüchtigkeit des Ammoniaks) aus Ammoniumsalzen durch Anilin Ammoniak ausgetrieben (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 58; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [6] **21**, 363). Für den Grad der Hydrolyse des Anilinhydrochlorids in wäßr. Lösung wurden die folgenden Werte gefunden: bei 60° in $^n/_{30}$-Lösung 4,5% (bestimmt durch Zuckerinversion) (WALKER, ASTON, *Soc.* **67**, 582), bei 40° in $^n/_{10}$-Lösung 2%; Hydrolysenkonstante: 4×10^{-5} (bestimmt durch Verseifung von Methylacetat) (ALLEN, *Am. Soc.* **25**, 443), bei 25° in $^n/_{10}$-Lösung 1,56%, in $^n/_{32}$-Lösung 2,51% (bestimmt durch Verteilung zwischen Wasser und Benzol) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1717), bei 15° in $^n/_{20000}$-Lösung 31,3% (bestimmt durch Farbänderung von Methylorange) (VELEY, *Soc.* **93**, 2125), bei 25° in $^n/_{32}$-Lösung 2,63%; Hydrolysenkonstante: $2{,}44 \times 10^{-5}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 322), bei 25° in $^n/_{32}$-Lösung 2,58%; Hydrolysenkonstante: $2{,}16 \times 10^{-5}$ (ermittelt durch Bestimmung des Potentials einer Wasserstoffelektrode in Anilinhydrochloridlösung) (DENHAM, *Soc.* **93**, 48), bei 25° Hydrolysenkonstante: $2{,}29 \times 10^{-5}$ (bestimmt auf Grund der verschiedenen Beweglichkeit von Anilin-Ionen und Wasserstoff-Ionen) (DENISON, STEELE, *Soc.* **89**, 1008). Anilinacetat ist in wäßriger $^n/_{39,32}$-Lösung bei 15° zu 45,7%, bei 25° zu 51,3%, bei 40° zu 59% hydrolysiert (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (LUNDÉN, *Journ. Chim. physique* **5**, 155; *C.* **1907** I, 1801). Die molekulare Leitfähigkeit des Anilinhydrochlorids bei 25° in $^n/_{50}$-Lösung beträgt 99,4, die äquivalente Leitfähigkeit des Anilinsulfats unter gleichen Bedingungen 89,9 (WALKER, *Ph. Ch.* **4**, 335, 336; v. NIEMENTOWSKI, v. ROSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 148). Für die elektrolytische Dissoziationskonstante k des Anilins, berechnet aus der Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids, die ihrerseits nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde (vgl. oben), werden folgende Werte angegeben[1]): bei 25°: $5{,}4 \times 10^{-10}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 322; vgl. LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 398), bei 18°: $4{,}0 \times 10^{-10}$, bei 25°: $5{,}2 \times 10^{-10}$ (DENISON, STEELE, *Soc.* **89**, 1009, 1386), bei 15°: $3{,}06 \times 10^{-10}$, bei 25°: $4{,}57 \times 10^{-10}$, bei 40°: $7{,}56 \times 10^{-10}$ (LUNDÉN, *C.* **1907** I, 1801), bei 25°: $5{,}3 \times 10^{-10}$ (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726), bei 15°: $3{,}2 \times 10^{-10}$ (VELEY, *Soc.* **93**, 2125). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°, bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von Zimtsäure: $5{,}7 \times 10^{-10}$ (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 394), elektrolytische Dissoziationskonstante k in 80-volumprozentigem Alkohol bei 18°, berechnet aus der Hydrolyse von salicylsaurem Anilin in 80-volumprozentigem Alkohol: 4×10^{-12} (EULER, AF UGGLAS, *C.* **1909** II, 1187; *Ph. Ch.* **68**, 501). — Anilin leitet den elektrischen Strom nicht: A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 53. Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 388; RATZ, *Ph. Ch.* **19**, 107; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 417; SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Dielektrizitätskonstante bei —185°: DEWAR, FLEMING, *C.* **1897** II, 564. Dielektrizitätskonstante für Wellen verschiedener Länge: MERCZYNG, *C. r.* **149**, 981. Anilin zeigt negative elektrische Doppelbrechung (SCHMIDT, *Ann. d. Physik* [4] **7**, 168). Elektrische Absorption: DRUDE. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. Ch.* [8] **9**, 112, 133, 135. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **89**, 1244.

Anilin in Mischung und als Lösungsmittel.

Löslichkeit von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in Anilin: JUST, *Ph. Ch.* **37**, 354; vgl. RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 344. Anilin löst bei Siedetemperatur reichlich Schwefel und scheidet ihn beim Erkalten in Krystallen ab (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **20**, 454; *A.* **36**, 85). Über die gegenseitige Löslichkeit von Anilin und Schwefel vgl. ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 311. Anilin löst sich leicht mit gelber Farbe in flüssigem Schwefeldioxyd (WALDEN, *B.* **32**, 2864).

Anilin löst sich in 31 Tln. Wasser von 12,5° (STÄDELER, ARNDT, *J.* **1864**, 425). 100 g Wasser lösen bei 18° 3,61 g Anilin (EULER, *Ph. Ch.* **49**, 306). 100 ccm Wasser lösen bei 22° 3,481 ccm Anilin (HERZ, *B.* **31**, 2671). 100 Tle. einer wäßr. Anilinlösung enthalten bei 16°

[1]) Die angeführten Werte der verschiedenen Autoren sind z. T. unter Verwendung verschiedener Werte für die Dissoziationskonstante des Wassers berechnet, daher nicht streng vergleichbar.

3,11, bei 55° 3,58 und bei 77° 5,25 Tle. Anilin (ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 308; vgl. *B.* **10**, 708). 100 ccm einer wäßr. Anilinlösung enthalten bei 25° 3,607 g Anilin (RIEDEL, *Ph. Ch.* **56**, 244), bei 11° 3,5 ccm Anilin (AIGNAN, DUGAS, *C. r.* **129**, 644). Wärmetönung beim Lösen von Anilin in Wasser: ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 323; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **21**, 358. 100 ccm Anilin nehmen bei 22° 5,222 ccm Wasser auf (HERZ, *B.* **31**, 2671). 100 Tle. einer Lösung von Wasser in Anilin enthalten bei 8° 4,58 Tle., bei 25° 4,98, bei 39° 5,43 und bei 68° 6,04 Tle. Wasser (ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 308; vgl. *B.* **10**, 708). 100 ccm einer Lösung von Wasser in Anilin enthalten bei 11° 4,2 ccm Wasser (AIGNAN, DUGAS, *C. r.* **129**, 644). Wärmetönung beim Lösen von Wasser in Anilin: ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 323. Die Temperatur, oberhalb welcher Anilin und Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind (kritische Lösungstemperatur) liegt bei ca. 167° (MASSON, *Ph. Ch.* **7**, 504; vgl. ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 308). Oberflächenspannung der Lösung von Anilin in Wasser und der Lösung von Wasser in Anilin bei 15°: WHATMOUGH, *Ph. Ch.* **39**, 182. Erniedrigung der Löslichkeit von Anilin in Wasser durch KCl, NaCl, LiCl, $CaCl_2$, KOH und NaOH: EULER, *Ph. Ch.* **49**, 307; *C.* **1904** I, 721. In der wäßr. Lösung von salzsaurem Anilin löst sich Anilin um so leichter, je konzentrierter die Salzlösung ist; bei 18° lösen 100 Tle. einer $5^0/_0$igen Lösung von salzsaurem Anilin 3,8 Tle. Anilin, einer $12^0/_0$igen Lösung 5,3 Tle., einer $25^0/_0$igen Lösung 18,3 Tle., einer $30^0/_0$igen Lösung 39,2 Tle., einer $35^0/_0$igen Lösung 50,4 Tle.; eine $50^0/_0$ige Lösung von salzsaurem Anilin mischt sich in jedem Verhältnis mit Anilin (LIDOW, Ж. **15**, 424; *B.* **16**, 2297). Zur Erhöhung der Löslichkeit des Anilins in Wasser durch salzsaures und salpetersaures Anilin vgl. EULER, *C.* **1904** I, 721.

Anilin ist mischbar mit organischen Flüssigkeiten (vgl. A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 50). Wärmetönung beim Mischen von Anilin mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Heptan: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 432. Dichte und innere Reibung von Gemischen aus Anilin und Amylen: TSAKALOTOS, *Ph. Ch.* **68**, 36. Kritische Lösungstemperatur des Gemisches aus Anilin und Amylen: KONOWALOW, *Ph. Ch.* **51**, 249. Dichte der Mischungen aus Anilin und Methylalkohol: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* **95**, 1933. Wärmetönung beim Mischen von Anilin mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 432. Dampfdrucke der Lösung von Anilin in Äther: RAOULT, *Ph. Ch.* **2**, 362, 368, 371; BECKMANN, *Ph. Ch.* **4**, 535, 536. Wärmetönung beim Mischen von Anilin mit Aceton und mit Äthylacetat: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 432. Dichte der Gemische aus Anilin und Benzol: RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 326. Wärmetönung beim Mischen von Anilin mit Benzol: ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 322; TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 432; WALKER, HENDERSON, *Ph. Ch.* **53**, 372; VIGNON, ÉVIEUX, *C. r.* **148**, 1317; *Bl.* [4] **3**, 1013. Kompressibilität der Gemische aus Anilin und Benzol: RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 326. Schmelzpunkte der Gemische aus Anilin und Nitrosobenzol: KREMANN, *M.* **25**, 1327. Schmelzpunkte der Gemische aus Anilin und Nitrobenzol: KR., *M.* **25**, 1299. Dichte, Oberflächenspannung und innere Reibung der Gemische aus Anilin und Nitrobenzol: KREMANN, EHRLICH, *M.* **28**, 865, 866, 872, 884. Wärmetönung beim Mischen von Anilin mit Nitrobenzol: ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 324. Schmelzpunkte der Gemische von Anilin und Chlornitrobenzolen: KREMANN, RODINIS, *M.* **27**, 162, 163; KR., *M.* **28**, 8; von Anilin und Dinitrobenzolen: KR., *M.* **25**, 1295; KR., RO., *M.* **27**, 157, 158; von Anilin und 1.3.5-Trinitro-benzol: KR., *M.* **25**, 1293. Dichte und Kompressibilität der Gemische aus Anilin und Toluol: RITZEL, *Ph. Ch.* **60**, 327. Wärmetönung beim Mischen von Anilin mit Toluol: ALEXEJEW, *Ann. d. Physik* [N. F.] **28**, 324. Schmelzpunkte der Gemische aus Anilin und p-Nitro-toluol: KREMANN, *M.* **25**, 1308; aus Anilin und Dinitrotoluolen: KR., *M.* **25**, 1304; KR., RO., *M.* **27**, 176, 177, 178; aus Anilin und 2.4.6-Trinitro-toluol: KR., *M.* **25**, 1303. Schmelzpunkte der Gemische aus Anilin und Phenol: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **29**, 581; vgl. LIDBURY, *Ph. Ch.* **39**, 460. Dichte, Oberflächenspannung und innere Reibung der Gemische aus Anilin und Phenol: KREMANN, EHRLICH, *M.* **28**, 866, 868, 872, 876. Schmelzpunkte der Gemische aus Anilin und o-, m- und p-Nitro-phenol: KR., RO., *M.* **27**, 132, 134, 135; aus Anilin und 2.4-Dinitro-phenol: KR., *M.* **27**, 628. Schmelzpunkte der Gemische aus Anilin und o-, m- und p-Kresol: PHILIP, *Soc.* **83**, 821; KR., *M.* **27**, 93. Dichte, Oberflächenspannung und innere Reibung der Gemische aus Anilin und m-Kresol: TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **3**, 234; KR., EH., *M.* **28**, 867, 870, 872, 880. Schmelzpunkte der Gemische aus Anilin und Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon: KR., RO., *M.* **27**, 165, 167, 169; aus Anilin und p-Nitroso-dimethylanilin: KR., *M.* **25**, 1254.

Oberflächenspannung von Gemischen aus Anilin, Alkohol und Wasser: WHATMOUGH, *Ph. Ch.* **39**, 191. Löslichkeit von Kohlenoxyd in Gemischen aus Anilin und Aceton, Essigsäure, Benzol und Toluol: SKIRROW, *Ph. Ch.* **41**, 145, 148, 150. Verteilung von Anilin zwischen Toluol und Wasser: RIEDEL, *Ph. Ch.* **56**, 246, 250. Dichten von mit Wasser bei 25° gesättigten Gemischen aus Anilin und Toluol bei 25°: RIE., *Ph. Ch.* **56**, 245. Verteilung von Anilin zwischen Toluol und Wasser bei Gegenwart von K_2SO_4, KBO_2, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$: RIE., *Ph. Ch.* **56**, 247. Gleichgewicht zwischen Anilin, Phenol und Wasser: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **29**, 577; **30**, 460. Dampfdrucke der Gemische aus Anilin, Phenol und Wasser: SCHR., *Ph. Ch.* **35**, 477.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 58,67 (AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 35, 50). Molekulare Siedepunktserhöhung: 33,7 (BECKMANN, *Ph. Ch.* **53**, 147), 33,3 (BECKMANN, *Ph. Ch.* **93**, 200). — Kryoskopisches Verhalten des Anilins in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **66**, 142; *G.* **39** I, 573; vgl. dazu HANTZSCH, *Ph. Ch.* **98**, 204; *G.* **39** II, 512; in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 662; in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 451; in Dimethylanilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 62.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung der Wärme und der Elektrizität. Beim Durchleiten von Anilindämpfen durch ein glühendes Rohr (Glas, Porzellan, Eisen) wurden als Zersetzungsprodukte beobachtet: Ammoniak, Blausäure, Benzol, Benzonitril (A. W. HOFMANN, *J.* **1862**, 335), Carbazol (GRAEBE, *B.* **5**, 376; *A.* **167**, 125), Isobenzidin $C_{12}H_{12}N_2$ (S. 129) (BERNTHSEN, *B.* **19**, 421) und etwas Phenazin (BERNTHSEN, *B.* **19**, 3257). Bei Berührung der Dämpfe von siedendem Anilin mit einer rotglühenden Eisenspirale bilden sich (neben anderen Produkten) Diphenylamin und Carbazol (LÖB, *B.* **34**, 918). Diphenylamin entsteht auch bei der Einw. von fein verteiltem Nickel auf Anilindämpfe oberhalb 300° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **133**, 323). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch flüssiges Anilin entweicht ein Gas, das 21% Acetylen, 65% Wasserstoff, 5% Stickstoff und 9% Blausäure enthält (DESTREM, *C. r.* **99**, 138). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 780. Anilindampf zeigt unter dem Einfluß elektrischer Schwingungen blaue Lumineseenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 723; **27**, 520; **28**, 695).

Oxydation. Reines, durch Kochen mit Aceton von schwefelhaltigen Beimengungen befreites Anilin bleibt beim Stehen an der Luft farblos, während sich technisches Anilin bräunt (HANTZSCH, FREESE, *B.* **27**, 2531, 2966). Über Produkte, welche bei der Einw. eines trocknen Luftstromes auf siedendes Anilin erhalten wurden vgl. ISTRATI, *C. r.* **135**, 742. Über die Einw. von Luft auf Anilinsalz in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfersalzen und geringen Mengen p-Phenylendiamin vgl. GREEN, D. R. P. 204514; *Frdl.* **9**, 860; *C.* **1909** I, 111; WILLSTÄTTER, DOROGI, *B.* **42**, 4128. Anilin reagiert mit Kalium unter Bildung von Kaliumanilid $C_6H_5 \cdot NHK$, das, unter Äther mit Luft behandelt, Azobenzol liefert (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **10**, 1803; vgl. GIRARD, CAVENTOU, *Bl.* [2] **29**, 530). Liefert beim Stehen mit gepulvertem Ätzkali an der Luft Azobenzol und eine geringe Menge o-Oxy-azobenzol (BACOVESCU, *B.* **42**, 2938). Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Anilin und Anilinhydrochlorid entstehen Azophenin (Syst. No. 1874) und Induline (SZARVASY, *Soc.* **77**, 207). Bei der elektrolytischen Oxydation von salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin in wäßr. Lösung erhält man Anilinschwarz (S. 130) (COQUILLION, *C. r.* **81**, 408; **82**, 228; *J.* **1875**, 1180; **1876**, 1201; GOPPELSRÖDER, *C. r.* **82**, 331; *Chem. N.* **33**, 78; *J.* **1876**, 702; Go., Über die Darstellung der Farbstoffe mit Hilfe der Elektrolyse [Reichenberg 1885], S. 31). Durch elektrolytische Oxydation von Anilin in verd. Schwefelsäure unter Verwendung eines Diaphragmas bei Zusatz von Mangansulfat erhält man nach vorübergehender Bildung von Anilinschwarz Chinon (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117129; *C.* **1901** I, 285; vgl. LIEBMANN, *Z. El. Ch.* **2**, 498). Bei der elektrolytischen Behandlung von Anilin in verd. Schwefelsäure ohne Verwendung eines Diaphragmas unter Zusatz von Vanadinsäure läßt sich Chinon bezw. Hydrochinon gewinnen (Höchster Farbw., D. R. P. 172654; *C.* **1906** II, 724). Die Elektrolyse des Anilins in Bromwasserstoffsäure führt zu 2.4.6-Tribrom-anilin (GILCHRIST, *C.* **1905** I, 440). Bei der Oxydation von Anilin mit Ozon in Benzol entstehen Chinon und Azobenzol (OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 138). Beim Kochen einer wäßr. Anilinlösung mit Natriumperoxydlösung entsteht Nitrobenzol (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3083). Erhitzt man Anilin mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung am Rückflußkühler, so erhält man Azoxybenzol, Azobenzol und wenig Nitrobenzol (PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **7**, 622; BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **31**, 1523 Anm.). Gelindes Erwärmen von Anilinacetat mit Wasserstoffsuperoxydlösung liefert Azobenzol (LEEDS, *B.* **14**, 1384). Neben diesem entsteht bei längerem Erwärmen von Anilin in verdünnter essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade 2.5-Dianilino-chinon-monoanil (Syst. No. 1874) (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **25**, 3574). Azobenzol und 2.5-Dianilino-chinon-monoanil entstehen auch bei der Oxydation des Anilins mit Natriumsuperoxyd in essigsaurer Lösung, während man in salzsaurer Lösung Anilinschwarz (S. 130) erhält (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3083). Anilin kann durch Sulfomonopersäure („CAROsches Reagens") zu Nitrosobenzol (CARO, *Z. Ang.* **11**, 845; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 110575; *C.* **1900** II, 462), aber auch unter bestimmten Bedingungen zu Phenylhydroxylamin (Syst. No. 1932) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1675) oxydiert werden. In einer neutralen und neutral gehaltenen wäßr. Anilinlösung erzeugen Persulfate einen orangebraunen Niederschlag[1]) (CARO, *Z. Ang.* **11**, 845).

---

[1]) In reinem Zustand kommt dieser Verbindung die Formel $C_{18}H_{15}ON_3$ zu; sie stellt 2.5-Dianilino-chinon-monoimid dar (WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43** [1910], 2590; MAJIMA, *B.* **44** [1911], 230).

Durch Oxydation des Anilins in stark schwefelsaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat gelangt man zum Anilinschwarz (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1286; WILLSTÄTTER, DOROGI, *B.* **42**, 4126). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzopersäure (Bd. IX, S. 178) auf Anilin entsteht Azobenzol, bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzopersäure Nitrosobenzol, in beiden Fällen daneben etwas Nitrobenzol (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4815; vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1578). Chlor, Brom und Jod reagieren mit Anilin bei 140—180° unter Bildung von Indulinfarbstoffen (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *C.* **1907** I, 1194; **1908** I, 266). Zersetzung von Anilin durch Gemische von Halogenwasserstoffsäure und Salpetersäure: LOSANITSCH, *B.* **18**, 39. Läßt man eine eiskalte wäßr. Anilinlösung in eine Lösung von Natriumhypochlorit (1 Mol.-Gew. Anilin, 6 Mol.-Gew. Hypochlorit) unter guter Kühlung tropfen, so verharzt nur ein geringer Teil des Anilins, während als Oxydationsprodukte Chinonchlorimid, p-Aminophenol und eine chlorhaltige ungesättigte Säure [Nädelchen (aus Benzol); F: 183—184°; leicht löslich in heißem Wasser] auftreten; läßt man Natriumhypochloritlösung (2 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Anilin) in die wäßr. Anilinlösung eintropfen, so ist die Harzbildung viel reichlicher; außerdem entstehen p-Amino-diphenylamin (vielleicht auch o-Amino-diphenylamin), p-Amino-phenol und Azobenzol (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **31**, 1523; *A.* **311**, 80). Mit alkal. Natriumhypochloritlösung liefert Anilin zuerst Phenylchloramin $C_6H_5 \cdot NHCl$, welches sich weiter umwandelt unter Bildung von Indophenol, Azobenzol und Chinonimidanil (S. 207) (RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2070). Auf der Bildung dieser Verbindungen, von denen das Indophenol blau, die beiden anderen gelb gefärbt sind, beruht die violette Farbreaktion, welche wäßrige Anilinlösung mit Chlorkalk zeigt (RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2071; vgl. RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 514; A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 54). Behandelt man Anilin (1 Mol.-Gew.) mit Chlorkalk (2 At.-Gew. wirksames Chlor) in Chloroform, so erhält man neben amorphen, braunschwarzen Substanzen Azobenzol (SCHMITT, *J. pr.* [2] **18**, 196). Trägt man in eine verdünnt-alkoholische Lösung eines Anilinsalzes eine mit Salzsäure versetzte Lösung von chlorsaurem Kalium ein, so erhält man einen indigblauen Niederschlag, der beim Waschen mit Alkohol grün wird (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **28**, 202). Dasselbe Produkt entsteht, wenn man zu einer Lösung von Anilin in Salzsäure einige Tropfen chlorige Säure hinzufügt (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 67). Bei der Einw. von Kaliumchlorat auf salzsaures Anilin in Gegenwart von Metallsalzen, wie Kupfersalzen (MÜLLER, *J.* **1871**, 1110; RHEINECK, *J.* **1872**, 1075; ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **25**, 361) oder Vanadinsalzen (GUYARD, *Bl.* [2] **25**, 58; ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **25**, 361), entsteht Anilinschwarz. Bei der Oxydation von Anilin mit Kaliumchlorat und Kupfersulfat in Gegenwart von Salmiak entstehen neben Anilinschwarz in geringer Menge chlorhaltige Produkte [eine Verbindung $C_{24}H_{19}O_2N_3Cl$ (?) (gelbe Nädelchen mit violettem Flächenschimmer; F: 337°; unzersetzt sublimierbar; in konz. Schwefelsäure hintrot löslich; indifferent) und eine Verbindung $C_{30}H_{21}O_2N_4Cl_3$ (?) (braunschwarze Blättchen; F: 286°; in konz. Schwefelsäure violett löslich)] (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1286). Gibt man zu einer alkoh. Lösung von Anilin konz. Salzsäure und trägt in die siedende Mischung allmählich Kaliumchlorat ein, so erhält man Chloranil (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 67; vgl. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **28**, 203). Durch Erwärmen von Anilin in verdünnter Essigsäure mit Kaliumbromat erhält man 2.5-Dianilino-chinon-monoanil, und als Nebenprodukt entsteht 2.5-Dianilino-chinon; bei Gegenwart von Mineralsäure wird Anilin durch Bromsäure zu Anilinschwarz oxydiert (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *Bulet.* **16**, 128; *C.* **1908** I, 266). Versetzt man eine Lösung von 8 g Anilin in 50 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 2,5 g Kaliumjodat in 25 ccm Wasser, so fällt Anilinjodat aus; beim Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade geht das Jodat in Lösung und es scheidet sich allmählich Azophenin aus; bei Gegenwart von Mineralsäure wird Anilin durch Jodsäure zu Anilinschwarz oxydiert (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *Bulet.* **18**, 132; *C.* **1908** I, 266). Die Einw. von mäßig konz. Salpetersäure auf Anilin führt unter heftiger Reaktion schließlich zu Pikrinsäure (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **57**, 210; vgl. A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 72). Nitrierung des Anilins s. S. 68, 69. Beim Erhitzen des Anilins mit konz. Schwefelsäure und Quecksilber oder Quecksilbersalzen findet eine Oxydation statt; es entstehen in geringer Menge eine schwarzbraune, in Säuren und Alkalien unlösliche Substanz, Benzidin und Harze; Zugabe von Quecksilber nach vollzogener Sulfurierung des Anilins wirkt im gleichen Sinne oxydierend (HOLDERMANN, *B.* **39**, 1253). Geschwindigkeit der Oxydation von Anilin durch heiße konzentrierte Schwefelsäure und Beschleunigung dieser Reaktion durch Katalysatoren: BREDIG, BROWN, *Ph. Ch.* **46**, 502. Sulfurierung des Anilins s. S. 69. Durch Oxydation von Anilin mit Dichromat und Schwefelsäure entsteht zunächst Anilinschwarz, das dann weiter zu Chinon oxydiert wird (NIETZKI, *B.* **10**, 1934; WILLSTÄTTER, DOROGI, *B.* **42**, 2147). Behandelt man Anilinsulfat mit Kaliumdichromat in wäßr. Lösung, so bildet sich neben viel Anilinschwarz auch etwas des einfachsten Mauveins (Pseudomauvein von PERKIN) (Syst. No. 3745) (PERKIN, *Chem. N.* **3**, 347; *Soc.* **35**, 725, 727; vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 2620; *A.* **266**, 198). Beim Überleiten von Anilindampf über Bleioxyd, das unterhalb Rotglut gehalten wird, entstehen Phenazin, wenig Azobenzol und andere Produkte (SCHICHUTZKI, Ж. **6**, 245; *B.* **7**, 1454). Bei der Oxydation einer neutralen Anilinsalzlösung mit Bleidioxyd

entstehen Azobenzol, Azophenin (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1268) und Dianilino-chinon-imid-anil $(C_6H_5 \cdot N:)(HN:)C_6H_2(NH \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1874) (MAJIMA, AOKI, *B.* **44** [1911], 3080; GOLDSCHMIDT, *B.* **53** [1920], 34; GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* **55** [1922], 3221). Anilin liefert bei Behandlung mit Bleidioxyd und Schwefelsäure reichlich Chinon und zwar ohne intermediäre Bildung von Anilinschwarz (WILLSTÄTTER, DOROGI, *B.* **42**, 2155). Bei der Oxydation von Anilin in $2^0/_0$iger wäßr. Lösung mit der gleichen Menge Permanganat in $2^0/_0$iger wäßr. Lösung bei Gegenwart der gleichen Menge von Natriumhydroxyd in $20^0/_0$iger Lösung bei Zimmertemperatur erhält man Azobenzol und Chinon-imid-anil (CARO, Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Bd. **68**, Tl. II, Abt. 1 [Leipzig 1896], S. 119) zowie Chinon-monoanil (WILLSTÄTTER, MOORE, *B.* **40**, 2665). Tropft man zu 4—5 g Anilin und 1 l $10^0/_0$iger Kalilauge $4^0/_0$ige Permanganatlösung (8—9 g Permanganat auf 1 g Anilin) und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man Azobenzol zowie Ammoniak, Oxalsäure und andere Produkte (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **10**, 1937; **11**, 1202). Tropft man eine Lösung von 8 g Anilin in 360 g Wasser langsam in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 120 g Permanganat in 3 l Wasser, so entstehen Azobenzol und etwas Nitrobenzol sowie eine nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 226° (farblose Nadeln, sublimierbar, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich) (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **26**, 496). Anilin wird bei energischer Oxydation in wäßr. Suspension mit Permanganatlösung zu Kohlensäure und Oxalsäure abgebaut (CLOËZ, GUIGNET, *C. r.* **47**, 711; *A.* **106**, 378; WALLACH, CLAISEN, *B.* **8**, 1239). Versetzt man 15 g Anilin mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Salzsäure, verdünnt mit ca. 1 l Wasser und läßt zu der Lösung eine Lösung von 45 g Permanganat in 1 l Wasser zufließen, zo erhält man Azobenzol und Azoxybenzol (?) (GLASER, *A.* **142**, 364; vgl. ALEXEJEW, *Z.* **1867**, 34 Anm. 2). Durch Behandlung von Anilinsulfat bei Gegenwart eines starken Überschusses an Schwefelsäure mit Permanganat entsteht Anilinschwarz (R. MEYER, *B.* **9**, 141). Läßt man zu einer Lösung von 6 g (1 Mol.-Gew.) Anilin in 600 ccm $10^0/_0$iger Schwefelsäure bei Gegenwart von 5,4 g (1 Mol.-Gew.) $40^0/_0$iger Formaldehydlösung 1500 ccm Permanganatlösung (8,13 g = 1 Mol.-Gew. akt. Sauerstoff) bei 0—1° zutropfen, so erhält man Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azoxybenzol, p-Amino-phenol, 4.4'-Diamino-diphenylmethan und andere Substanzen, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist; unterläßt man den Zusatz von Formaldehyd, so entsteht kein Nitrosobenzol (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **31**, 1524; **32**, 342; *A.* **311**, 78). Die Oxydation von salzsaurem Anilin in wäßr. Lösung mit Mangandioxyd liefert Azobenzol, Azophenin (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1271) und Dianilino-chinon-imid-anil (Syst. No. 1874) (MAJIMA, AOKI, *B.* **44** [1911], 3080; GOLDSCHMIDT, *B.* **53** [1920], 34; GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT, *B.* **55** [1922], 3221). Durch Behandlung von Anilin mit Braunstein und verd. Schwefelsäure erhält man neben Ammoniak wenig Chinon (A. W. HOFMANN, *J.* **1863**, 415). Durch Erhitzen von Anilinnitrat oder -hydrochlorid mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung entsteht Anilinschwarz (WILLM; PERSOZ; s. NOELTING und LEHNE, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck, 2. Auflage [Berlin 1904], S. 2, 3). Läßt man eine wäßr. Anilinlösung in einen großen Überschuß von Kaliumferricyanidlösung bei 0° eintropfen, so ist Azobenzol das Hauptprodukt der Oxydation; daneben entsteht viel schwarzer Teer (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **26**, 497 Anm. 1). Oxydation von Anilin mit Nitrobenzol oder Nitrophenolen s. S. 74, 76. Anilin reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72).

Reduktion. Leitet man Anilindämpfe mit Wasserstoff zusammen über fein verteiltes, auf ca. 190° erhitztes Nickel, so erhält man Cyclohexylamin (S. 5), Dicyclohexylamin (S. 6) und Cyclohexylanilin (S. 172) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 457; *A. ch.* [8] **4**, 376). Dieselben Reaktionsprodukte entstehen beim Erhitzen von Anilin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd auf 220—230° unter 115—120 Atm. (IPATJEW, *B.* **41**, 991; *C.* **1908** II, 1098). Bei mehrtägigem hohem Erhitzen (bis 300°) von Anilin mit viel Jodwasserstoffsäure (D: 2,05) scheint Cyclohexan zu entstehen (KISHNER, *J. pr.* [2] **56**, 371). Läßt man 1 Tl. Nitrobenzol mit 8 Tln. Eisen und 4 Tln. Essigsäure im geschlossenen Gefäß reagieren, wobei der Druck auf 8,5 Atm. steigt, so zerfällt das zunächst gebildete Anilin größtenteils weiter in NH_3 und Benzol (SCHEURER-KESTNER, *Bl.* **1862**, 43; *J.* **1862**, 414).

Halogenierung. Einw. der Halogene auf Anilin in der Hitze s. S. 66 bei Oxydation. Bei der Einw. von Chlor auf eine salzsaure Lösung von Anilin entstehen 2.4.6-Trichlor-phenol und wenig 2.4.6-Trichlor-anilin (A. W. HOFMANN, *A.* **53**, 8, 35). In besserer Ausbeute entsteht 2.4.6-Trichlor-anilin beim Chlorieren von Anilin in $90^0/_0$iger Essigsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 231) oder in Chloroform oder CS_2 (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 3151) oder in Benzol (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2644). Auch durch Chlorstickstoff, gelöst in Benzol, wird Anilin, glatter sein Hydrochlorid, in 2.4.6-Trichlor-anilin übergeführt (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2643). Dieses bildet sich ferner — neben violettblauen Farbstoffen — in geringer Menge bei Einw. von Sulfurylchlorid auf Anilin in wasserfreiem Äther (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] **16**, 449). Einw. von Äthyldichloramin auf Anilin s. S. 100. Läßt man Brom auf Anilin

in Benzollösung einwirken oder behandelt man Anilin mit dampfförmigem, mit Luft verdünntem Brom, so erhält man 4-Brom-anilin, 2.4-Dibrom-anilin und 2.4.6-Tribrom-anilin (KEKULÉ, *Z.* **1866**, 688). Läßt man 3 Mol.-Gew. Brom auf Anilin in Eisessig einwirken (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 101), oder behandelt man salzsaures Anilin in wäßr. Lösung mit Bromwasser, bis der Geruch des Broms noch erkennbar bleibt (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **28**, 204; *A.* **44**, 291), so entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin. Bromierungsgeschwindigkeit des Anilins: BRUNER, *Ph. Ch.* **41**, 535. Über die Bildung von 2.4.6-Tribrom-anilin auf elektrochemischem Wege s. S. 65. Über den quantitativen Verlauf der Bromierung des Anilins unter verschiedenen Bedingungen und über die Bildung eines Perbromids $C_6H_5 \cdot NH_2 + HBr + Br_2$ (?) bei der Einw. von Brom in stark saurer Lösung vgl. FRIES, *A.* **346**, 160. Vom Anilin konnte mit Jod kein Perjodid erhalten werden (DAFERT, *M.* **4**, 510). Anilin liefert beim Eintragen der $1^1/_2$-fachen Menge gepulverten Jods jodwasserstoffsaures 4-Jod-anilin neben geringen Mengen jodwasserstoffsauren Anilins (A. W. HOFMANN, *A.* **67**, 65; vgl. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **28**, 202). Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. dampfförmigen Chlorjods in eine Eisessiglösung von 1 Mol.-Gew. Anilin unter Kühlung bildet sich neben Monojodanilin 2.4-Dijod-anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 109). Mit 3 Mol.-Gew. Chlorjod erhält man in essigsaurer oder zweckmäßiger in salzsaurer Lösung 2.4.6-Trijod-anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 111; JACKSON, BEHR, *Am.* **26**, 56; HANTZSCH, *B.* **36**, 2070; vgl. STENHOUSE, *A.* **134**, 213).

Einwirkung von salpetriger Säure, von Salpetersäure und von ihren Derivaten. Bei Einw. von salpetriger Säure auf Anilin bezw. seine Salze entstehen je nach den Versuchsbedingungen Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228), p-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) und Benzoldiazoniumsalze (Syst. No. 2193). Diazoaminobenzol bildet sich im allgemeinen bei Gegenwart von überschüssigem Anilin oder bei Abwesenheit von freier Mineralsäure. Es wird unter verschiedenen Bedingungen in p-Amino-azobenzol umgewandelt. Über den Mechanismus dieser Umwandlung vgl. KEKULÉ, *Z.* **1866**, 691; FRISWELL, GREEN, *Soc.* **47**, 921; GOLDSCHMIDT, *B.* **24**, 2317; GOLD., BARDACH, *B.* **25**, 1347; GOLD., REINDERS, *B.* **29**, 1369, 1899; K. H. MEYER, *B.* **54** [1921], 2267; GOLD., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110** [1924], 251; ROSENHAUER, UNGER, *B.* **61** [1928], 392. Benzoldiazoniumsalze entstehen aus gleichmolekularen Mengen von Anilinsalzen und salpetriger Säure, besonders bei Anwesenheit freier Mineralsäure.

Diazoaminobenzol wird erhalten, wenn man in eine kalt gehaltene alkoh. Lösung von Anilin salpetrige Säure einleitet, bis alles Anilin verschwunden ist (GRIESS, *A.* **121**, 258; MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 133), bei Einw. von Alkalinitrit auf salzsaures Anilin in wäßr. Lösung (MARTIUS, *J.* **1866**, 381; v. NIEMENTOWSKI, v. ROSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 156), bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf 4 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure in wäßr. Lösung (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1953), bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit auf eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin und 3 Mol.-Gew. Salzsäure in Wasser bei Anwesenheit von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat (B. FISCHER, *B.* **17**, 641). Auch beim Einleiten von CO_2 in eine wäßr. Anilinlösung, die auf 2 Mol. Anilin 1 Mol. $NaNO_2$ oder $AgNO_2$ enthält, scheidet sich das gesamte Anilin als Diazoaminobenzol ab, während bei völliger Abwesenheit von CO_2 die Bildung von Diazoaminobenzol ausbleibt (MEUNIER, *C. r.* **137**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 152). Ferner entsteht Diazoaminobenzol bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Amylnitrit zu einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* **8**, 1074 Anm. 2).

Läßt man salpetrige Säure auf eine warme alkoh. Lösung von Anilin einwirken, bis die Lösung tiefrot geworden ist, so bildet sich p-Amino-azobenzol (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 134; vgl. MÈNE, *C. r.* **52**, 311; *J.* **1861**, 496). Zweckmäßiger stellt man p-Amino-azobenzol dar, indem man 1 Mol.-Gew. salzsaures Anilin, gelöst in 5—6 Mol.-Gew. Anilin, bei 30—40° mit einer konz. wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit versetzt und die Mischung noch 1—2 Stunden bei 40° und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1954).

Benzoldiazoniumnitrat wird erhalten, wenn man in eine alkoh. Lösung von Anilin unter Kühlung so lange salpetersäurehaltige salpetrige Säure einleitet, bis eine Probe auf Ätherzusatz reichlich Krystallnadeln des Salzes abscheidet (GRIESS, *A.* **137**, 43), oder wenn man Anilinnitrat in Wasser unter Kühlung mit salpetriger Säure behandelt (GRIESS, *A.* **167**, 41). Zweckmäßiger löst man Anilin unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. Salpetersäure in Wasser und gibt unter Kühlung eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit hinzu (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* **8**, 1073). Auch in Abwesenheit von Mineralsäure, in verd. Essigsäure, gelingt die Diazotierung des Anilins glatt, wenn die Essigsäure in reichlichem Überschuß anwesend ist (ALTSCHUL, *J. pr.* [2] **54**, 508). Bei der Einw. von Amylnitrit auf Anilin in Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Alkohol entsteht das Natriumsalz des Isodiazobenzols (Syst. No. 2193) (BAMBERGER, RÜST, *B.* **33**, 3511).

Beim Eintropfen von Stickstoffdioxyd in eine gut gekühlte äther. Anilinlösung bilden sich viel Diazoaminobenzol, geringe Mengen von o- und p-Nitro-anilin, Benzoldiazoniumnitrat und Anilinnitrat (BAMBERGER, *B.* **27**, 671). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine äther. Anilinlösung entsteht Diazoaminobenzol (TILDEN, MILLAR, *Chem. N.* **66**, 201) und

Benzoldiazoniumchlorid neben salzsaurem Anilin (BAMBERGER, *B.* 27, 670). Leitet man die durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Salpeter entwickelten Gase („Nitrylchlorid") in eine gut gekühlte äther. Anilinlösung, so erhält man Diazoaminobenzol, Azobenzol, o-Nitro-anilin (Syst. No. 1671) und sehr wenig Phenylnitramin (Diazobenzolsäure; Syst. No. 2219) (BAMBERGER, *B.* 27, 669). Beim Eintragen von festem Stickstoffpentoxyd (10 g) in eine stark gekühlte Lösung von überschüssigem Anilin (50 g) in Äther (200 g) entstehen Benzoldiazoniumnitrat, Phenylnitramin (Diazobenzolsäure), o- und p-Nitro-anilin und Diazoaminobenzol (BAMBERGER, *B.* 27, 584). Die gleichen Verbindungen entstehen bei der Einw. von wasserfreier Salpetersäure (Kp: 86°) auf Anilin in Äther unter Kühlung (BAMB., *B.* 27, 671). Eine direkte Nitrierung von unverdünntem Anilin durch hochkonzentrierte HNO_3 gelingt nicht; es entsteht vielmehr entweder lediglich Anilinnitrat oder es tritt Verharzung bezw. Verkohlung ein (J. B. TINGLE, BLANCK, *Am.* 38, 606; *Am. Soc.* 30, 1401; vgl. MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* 57, 210). Bei der Einw. von mäßig konz. Salpetersäure auf Anilin unter anfänglicher Erwärmung tritt heftige Reaktion ein und es entsteht Pikrinsäure (MU., A. W. HOFM.). Läßt man zu Anilin, gelöst in viel konz. Schwefelsäure, die berechnete Menge Salpetersäure, gleichfalls mit viel konz. Schwefelsäure verdünnt, unter starker Kühlung zutropfen, so erhält man als Hauptprodukte m- und p-Nitro-anilin, als Nebenprodukt o-Nitro-anilin (HÜBNER, FRERICHS, *B.* 10, 1716; HÜBNER, *A.* 208, 299; BRUNS, *B.* 28, 1954). Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf Anilinnitrat entstehen o- und p-Nitro-anilin, sowie geringe Mengen Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) (HOFF, *A.* 311, 101). Setzt man zu einer Lösung von Anilin und Äthylnitrat in absol. Äther Natriumdraht, so bildet sich Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) (ANGELI, MARAGLIANO, *R. A. L.* [5] 14 II, 130).

Einwirkung von Schwefel sowie von Halogeniden und Oxyden des Schwefels. Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel entstehen 4.4'-Diamino-diphenylsulfid (Thioanilin) (Syst. No. 1853) (MERZ, WEITH, *B.* 4, 384; NIETZKI, BOTHOF, *B.* 27, 3261) und 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid (Syst. No. 1839) (K. A. HOFMANN, *B.* 27, 2807, 2808). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Anilin mit 2 At.-Gew. Schwefel auf 150—160° und trägt in die Schmelze Bleiglätte ein, so erhält man 4.4'-Diamino-diphenylsulfid (MERZ, WEITH, *B.* 4, 386). Bei $4^1/_2$-stdg. Erhitzen von 100 g Anilin mit 50 g Anilinhydrochlorid und 45 g Schwefel auf 170—180° entstehen Diphenylamin, 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid (Syst. No. 1853), 4.4'-Diamino-diphenylsulfid und 2.4'-Diamino-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) (HINSBERG, *B.* 38, 1137; 39, 2428; vgl. K. A. HOFMANN, *B.* 27, 2807; 38, 1432). Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 150 g Anilin mit 100 g Anilinhydrochlorid und 45 g Schwefel auf 195° erhält man als Hauptprodukt Thiodiphenylamin (Syst. No. 4198), als Nebenprodukt 4-Amino-4'-anilino-diphenyldisulfid (Syst. No. 1853) und wenig 4.4'-Diamino-diphenylsulfid sowie 2.4'-Diamino-diphenylsulfid (K. A. Ho., *B.* 27, 3321; 38, 1433). Erhitzt man 100 g Anilin mit 35 g Schwefel und 50 g $36^0/_0$iger Salzsäure ohne Kühler, die Temperatur innerhalb dreier Stunden auf 150° steigernd, wobei das Wasser teilweise verdampft, und erhitzt dann weitere 6 Stdn. am Rückflußkühler zu gelindem Sieden, so erhält man reichliche Mengen von 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid (K. A. Ho., *B.* 27, 2813; Hi., *B.* 39, 2429). Erhitzt man 200 g Anilin mit 60 g Schwefel und 80 g $36^0/_0$iger Salzsäure ohne Kühler 1 Stde. auf 170° und dann 5 Stdn. auf 200°, so bilden sich Thiodiphenylamin und 4-Amino-4'-anilino-diphenyldisulfid (K. A. Ho., *B.* 27, 3321). Beim Eintragen von Chlorschwefel S_2Cl_2 in eine Lösung von Anilin in $CHCl_3$ entstehen 4.4'-Diamino-diphenylsulfid und salzsaures Anilin (EDELEANU, *Bl.* [3] 5, 173; vgl. E. B. SCHMIDT, *B.* 11, 1169). Das Produkt, das aus salzsaurem Anilin und Chlorschwefel durch Erhitzen auf 120—130° und schließlich auf 180° erhalten wird, kann zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet werden (Soc. St. Denis, D. R. P. 113893; 120467; *Frdl.* 6, 684, 686; *C.* 1900 II, 797; 1901 I, 1130). Die Einw. von Bromschwefel und Jodschwefel auf Anilin liefert in geringer Menge 4.4'-Diamino-diphenylsulfid neben höher geschwefelten Produkten (E. B. SCHMIDT, *B.* 11, 1168). Anilin verbindet sich mit schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu einer sehr unbeständigen Verbindung $C_6H_7N + SO_2$ (?) (BOESSNECK, *B.* 21, 1910) und zu einer etwas beständigeren Verbindung $2C_6H_7N + SO_2$ (SCHIFF, *A.* 140, 126; MICHAELIS, *B.* 24, 749). Erhitzt man diese Verbindungen für sich oder mit Anilin unter Druck auf ca. 250°, oder erhitzt man Schwefeldioxyd mit Anilin unter Druck auf ca. 250°, so erhält man einen blauen Farbstoff (BENNERT, D. R. P. 45887; *Frdl.* 2, 489; vgl. MICHAELIS, SCHÖNENBERG, *A.* 274, 208). Beim Kochen gleicher Teile Anilinhydrochlorid und Thionylchlorid in Benzol erhält man Thionylanilin $C_6H_5 \cdot N:SO$ (Syst. No. 1665) (MICHAELIS, HERZ, *B.* 24, 746; MI., D. R. P. 59062; *Frdl.* 3, 990). Läßt man Thionylchlorid ohne Zusatz von Benzol auf Anilin oder besser salzsaures Anilin einwirken, so entsteht ein blauer Farbstoff (MICHAELIS, SCHÖNENBERG, *A.* 274, 208). Beim Erhitzen von Anilindisulfat (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1941; vgl. GERHARDT, *A.* 60, 312), zweckmäßig unter Durchleiten eines Gas- oder Luftstromes (JUNGHAHN, *Ch. I.* 26, 58) entsteht Sulfanilsäure (Syst. No. 1923). Diese bildet sich auch bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anilin (SCHMITT, *A.* 120, 132) sowie beim Erhitzen von Anilin mit $KHSO_4$ auf 200—240° (BISCHOFF, *B.* 23, 1912), mit $NaH_3(SO_4)_2$ auf 200° (LAMBERTS, D. R. P. 113784; *C.* 1900 II, 883), ferner auch beim Erwärmen von Anilin mit rauchender Schwefel-

säure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, *A.* **100**, 163). Über den Reaktionsmechanismus der Bildung von Sulfanilsäure vgl. BAMBERGER, KUNZ, *B.* **30**, 2275. Beim Eintragen von Anilinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure wurde auch Bildung von Metanilsäure beobachtet (ARMSTRONG, BERRY, *Chem. N.* **82**, 46). Über Oxydation von Anilin mit Schwefelsäure s. S. 65. Bei allmählichem Eintragen von Chlorsulfonsäure in eine Lösung von Anilin in Chloroform unter Kühlung entsteht das Anilinsalz der Phenylsulfamidsäure (Syst. No. 1665) (W. TRAUBE, *B.* **23**, 1654). Einw. von Sulfurylchlorid auf Anilin s. S. 67 bei Halogenierung. Beim Erhitzen von Anilin mit Sulfamidsäure $H_2N \cdot SO_3H$ entsteht das Ammoniumsalz der Phenylsulfamidsäure (PAAL, KRETSCHMER, *B.* **27**, 1244; PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3161).

Einwirkung von Halogeniden, Oxyden, Sulfiden usw. des Phosphors, Arsens und Antimons. Anilin liefert bei der Einw. von Phosphortrichlorid in Äther oder Chloroform neben Anilinhydrochlorid eine Phosphorverbindung, aus der an feuchter Luft saures Anilinphosphit $C_6H_7N + H_3PO_3$ entsteht (LEMOULT, *C. r.* **142**, 1194). Durch Einw. von PCl_3 auf siedendes Anilin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser werden Diphenylamin, Phosphorsäuretrianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_3PO$ (Syst. No. 1667) und Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid $(C_6H_5 \cdot NH)_4PCl$ (Syst. No. 1667) erhalten unter gleichzeitiger Abscheidung von weißem Phosphor (LEMOULT, *C. r.* **138**, 1224; vgl. auch TAIT, *Z.* **1865**, 648; JACKSON, MENCKE, *Am.* **6**, 89). Bei 40—48-stdg. Kochen von 70 g trocknem salzsaurem Anilin mit 300—350 g Phosphortrichlorid bildet sich Phosphorigsäure-chlorid-anil $C_6H_5 \cdot N:PCl$ (MICHAELIS, SCHROETER, *B.* **27**, 491). Mit Platinchlorür-phosphortrichlorid $PtCl_2 \cdot PCl_3$ liefert Anilin die Verbindung $P(NH \cdot C_6H_5)_3 + C_6H_5 \cdot NH_2 + HCl + PtCl_2$ (?) (Syst. No. 1667) (QUESNEVILLE, *J.* **1876**, 298). Durch Einw. von Platinchlorür-bis-phosphortrichlorid $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$ auf Anilin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man die Verbindung $P(NH \cdot C_6H_5)_3 + C_6H_5 \cdot NH \cdot PO + PtCl \cdot OH$ (?) (Syst. No. 1667) (QUESNEVILLE, *J.* **1876**, 299). Durch Kochen von Phosphorpentachlorid mit überschüssigem Anilin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser erhält man Phosphorsäure-trianilid und Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid (LEMOULT, *C. r.* **138**, 1666; **139**, 207; *Bl.* [3] **35**, 48, 67; vgl. GILPIN, *Am.* **19**, 357; **27**, 444). Gleichmolekulare Mengen von salzsaurem Anilin und Phosphorpentachlorid reagieren bei 170° unter Bildung von Phosphorsäure-trichlorid-anil $C_6H_5 \cdot N:PCl_3$ (GILPIN, *Am.* **19**, 354). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. salzsaures Anilin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid und etwas Benzol oder mit überschüssigem Phosphoroxychlorid, so erhält man Phosphorsäure-dichlorid-anilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot POCl_2$ (MICH., SCHULZE, *B.* **26**, 2939). Auch durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid auf 2 Mol.-Gew. Anilin, beide in Benzol gelöst, gelangt man zum Phosphorsäure-dichlorid-anilid (CAVEN, *Soc.* **81**, 1366). Wenn man 2 Mol.-Gew. salzsaures Anilin mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid unter Zusatz von Xylol 40 Stdn. auf dem Wasserbade und dann weiter auf 150° erhitzt, bis ein klares, hellgelbes Öl entstanden ist (nicht länger!), so erhält man Phosphorsäure-chlorid-dianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2POCl$ (MICH., SILBERSTEIN, *B.* **29**, 720; MICH., *A.* **326**, 245). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. salzsaures Anilin mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid unter Zusatz von etwas Xylol 15 Stunden auf 120° und dann so lange auf 150°, bis das entstandene Öl in eine feste Masse übergegangen ist, so hinterbleibt das dimere Phosphorsäure-anilid-anil (MICH., SILBERSTEIN, *B.* **29**, 717; vgl. MICH., *A.* **326**, 147; ODDO, *G.* **29** II, 340). Gießt man 4 Mol.-Gew. Anilin zu 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid, erhitzt, bis die Masse wieder flüssig geworden ist, entfernt salzsaures Anilin durch Waschen mit Wasser und behandelt das entstandene Phosphorsäure-chlorid-dianilid mit Natronlauge, so erhält man Phosphorsäure-dianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2PO \cdot OH$ (MICH., v. SODEN, *A.* **229**, 339). Wird eine Lösung von 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Benzol mit 4 Mol.-Gew. Anilin versetzt und die entstandene Lösung von Phosphorsäure-chlorid-dianilid mit trocknem Silberoxyd erhitzt, so resultiert das monomere Phosphorsäure-anilid-anil (CAVEN, *Soc.* **83**, 1048). Läßt man 6 Mol.-Gew. Anilin zu 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid fließen, erwärmt schließlich und zieht das entstandene salzsaure Anilin mit Wasser aus, so erhält man Phosphorsäure-trianilid (MICH., v. SODEN, *A.* **229**, 335; vgl. H. SCHIFF, *A.* **101**, 302). Anilin liefert beim Schütteln mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Natronlauge oder Sodalösung Phosphorsäure-trianilid und Phosphorsäure-dianilid (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2103, 2104). Beim Erhitzen von Anilin mit Phosphorpentasulfid auf nicht über 150° erhält man Thiophosphorsäure-trianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_3PS$ (KNOP, *B.* **20**, 3353; RUDERT, *B.* **26**, 568). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin mit 2 Mol.-Gew. Phosphorsulfochlorid erhält man Thiophosphorsäure-chlorid-anil $C_6H_5 \cdot N:PSCl$ bezw. Thiophosphorsäure-anilid-anil $C_6H_5 \cdot N:PS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1241; vgl. MICH., *A.* **326**, 147). Beim Schütteln von Anilin mit Phosphorsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge entsteht als Hauptprodukt Thiophosphorsäure-trianilid (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2113). Bei mehrstündigem Erwärmen von Phosphorstickstoffchlorid $P_3N_3Cl_6$ mit 12 Mol.-Gew. Anilin auf 100° entsteht Phosphorsäure-dianilid-nitril $(C_6H_5 \cdot NH)_2PN$ (Syst. No. 1667) (A. W. HOFMANN, *B.* **17**, 1910; SCHENCK, RÖMER, *B.* **57** [1924], 1348, 1349). Beim Zutropfen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in trocknem Äther oder Chloroform zu einer ebensolchen Lösung von 1 Mol.-Gew. Arsentrichlorid entsteht Arsenigsäure-

dichlorid-anilid (Syst. No. 1668) (Anschütz, Weyer, *A.* **261**, 282). Läßt man 1 Mol.-Gew. Arsentrichlorid, in Äther gelöst, zu einer äther. Lösung von 6 Mol.-Gew. Anilin tropfen, so bildet sich Arsenigsäure-chlorid-dianilid (Syst. No. 1668) (An., W., *A.* **261**, 285). Kocht man 750 g Anilin mit 150 g Arsentrichlorid längere Zeit in Benzollösung, läßt auf das Reaktionsprodukt mehrere Wochen Feuchtigkeit einwirken und behandelt es mit Sodalösung, so entstehen Tris-[amino-phenyl]-arsinoxyd $OAs(C_6H_4\cdot NH_2)_3$ (Syst. No. 2315) und die Verbindung $As(C_6H_4\cdot NH_2)_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 2309) (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **95**, 1474). Arsentribromid liefert mit Anilin, wenn man es unter gleichen Bedingungen wie Arsentrichlorid in äther. Lösung einwirken läßt, Arsenigsäure-dibromid-anilid (Syst. No. 1668) und Arsenigsäure-bromid-dianilid (Syst. No. 1668) (Anschütz, Weyer, *A.* **261**, 288, 292). Arsensaures Anilin gibt beim Erhitzen auf 190—200° 4-Amino-phenylarsinsäure $H_2N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$ (Syst. No. 2325) (Béchamp, *C. r.* **51**, 357; **58**, 1173; *J.* **1860**, 729; **1863**, 414; Ehrlich, Bertheim, *B.* **40**, 3293; Fourneau, *C.* **1907** II, 1008). Dieselbe Säure entsteht neben bis-[4-amino-phenyl]-arsiniger Säure $(H_2N\cdot C_6H_4)_2AsO\cdot OH$ (Syst. No. 2320) beim Erhitzen von Arsensäure mit überschüssigem Anilin auf 170—200° (Benda, *B.* **41**, 2367, 2369) sowie beim Erhitzen von arsensaurem Anilin mit überschüssigem Anilin auf 180° (Pyman, Reynolds, *Soc.* **93**, 1184). Beim Erhitzen von Anilin mit Antimontrichlorid auf 290—300° entsteht Diphenylamin neben einer amorphen, in Alkohol mit violetter Farbe löslichen Substanz (Buch, *B.* **17**, 2639). Verbindungen des Antimontrichlorids mit Anilin und salzsaurem Anilin s. S. 127.

Einwirkung sonstiger anorganischer Reagenzien auf Anilin. Chloramin gibt mit Anilin in schlechter Ausbeute Phenylhydrazin (Raschig, *Z. Ang.* **20**, 2069).

Bei gelindem Erwärmen von Anilin mit Kalium wird unter Wasserstoffentwicklung Wasserstoff der Aminogruppe durch Kalium ersetzt (vgl. Anschütz, Schultz, *B.* **10**, 1803). Natriumanilid $C_6H_5\cdot NHNa$ (S. 115) bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit Natrium in Gegenwart von Kupfer, Nickel, Kobalt, sowie der Oxyde oder Salze dieser Metalle bei 140° unter Wasserstoffentwicklung (Gold- u. Silber-Scheideanst., D. R. P. 215339; *C.* **1909** II, 1512). Natriumanilid entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Natrium in Gegenwart von Zinn-Natrium auf 175—180° (Belart, D. R. P. 207981; *C.* **1909** I, 1283; vgl. Basler Chem. Fabr., D. R. P. 205493; *C.* **1909** I, 807). Ferner erhält man Natriumanilid beim Erhitzen von Natriumamid mit Anilin im Leuchtgasstrom auf 120°, schließlich auf 160—170° (Titherley, *Soc.* **71**, 464). Beim Erhitzen von Anilin mit Calcium auf 200° im Wasserstoffstrom unter Druck entsteht Calciumdianilid (S. 116) (Erdmann, van der Smissen, *A.* **361**, 44).

Beim Mischen alkoh. Lösungen von Anilin und Sublimat in der Kälte entsteht die Verbindung $2C_6H_5\cdot NH_2 + HgCl_2$ (Gerhardt, Traité de Chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 86; Forster, *A.* **175**, 30); in siedend heißer alkoh. Lösung bildet sich das amorphe p-Amino-phenylquecksilberchlorid $(H_2N\cdot C_6H_4\cdot HgCl)_x$ (Syst. No. 2355) (Forster, *A.* **175**, 30; vgl. Dimroth, *B.* **35**, 2040). A. W. Hofmann (*A.* **47**, 62) erhielt beim Mischen von Sublimat mit einer alkoh. Anilinlösung die Verbindung $2C_6H_5\cdot NH_2 + 3HgCl_2$. Mischt man eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Sublimat mit 2 Mol.-Gew. Anilin in der Kälte, so erhält man die Verbindung $C_6H_5\cdot NH_2 + HgCl_2$; bringt man in eine kochende Lösung von 8 Mol.-Gew. Anilin 1 Mol.-Gew. Sublimat, so entsteht die Verbindung $5C_6H_5\cdot NH\cdot HgCl + 2HgCl_2$ (André, *C. r.* **112**, 996). Gießt man eine Sublimatlösung bei 80° zu einer wäßr. Anilinlösung, welche die berechnete Menge KOH enthält, so krystallisiert beim Erkalten die Verbindung $Hg(NH\cdot C_6H_5)_2$ aus (Pesci, *Z. a. Ch.* **15**, 213; vgl. *R. A. L.* [5] **1** I, 312; *G.* **22** I, 373; **27** I, 569; **28** II, 443). Doppelsalze von salzsaurem Anilin mit $HgCl_2$ s. S. 126. Beim Erhitzen von Anilin mit Quecksilberbromid bildet sich die Verbindung $2C_6H_5\cdot NH_2 + HgBr_2$ (Klein, *B.* **13**, 835). Analog entsteht aus Anilin mit Quecksilberjodid die Verbindung $2C_6H_5\cdot NH_2 + HgI_2$ (Klein, *B.* **13**, 835; vgl. Vohl, *Ar.* **198**, 205; *J.* **1871**, 705). Verbindungen des jodwasserstoffsauren Anilins mit HgI_2 s. S. 126. Beim Eingießen einer neutralen Mercurinitratlösung in eine schwach salpetersaure Lösung von Anilinnitrat entsteht die Verbindung $2C_6H_5\cdot NH_2 + Hg(NO_3)_2$ (H. Schiff, *C. r.* **58**, 492; Piccinini, Ruspaggiari, *G.* **22** II, 610). Gießt man zu einer Lösung von 31,8 g (1 Mol.-Gew.) Mercuriacetat in 160 ccm Wasser 18,6 g (2 Mol.-Gew.) Anilin, so entsteht p-Amino-phenylquecksilberacetat $H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 2355) (Pi., Ru., *G.* **22** II, 608; Pesci, *Z. a. Ch.* **15**, 215; Dimroth, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2037, 2038); daneben bildet sich wenig o-Amino-phenylquecksilberacetat (Syst. No. 2355) (Di., *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2037, 2039). Mit überschüssigem Quecksilberacetamid gibt salzsaures Anilin die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot Hg\cdot O\cdot HgCl$; ist salzsaures Anilin im Überschuß vorhanden, so entsteht die Verbindung $2C_6H_5\cdot NH_2 + HgCl_2$ (?) (Fürth, *M.* **23**, 1157).

Nach Comey, Jackson (*Am.* **10**, 167, 171) bildet sich beim Leiten von Siliciumtetrafluorid über Anilin die Verbindung $3C_6H_5\cdot NH_2 + 2SiF_4$, beim Zusammenbringen von Anilindampf und Siliciumtetrafluorid in der Wärme die unbeständige Verbindung $2C_6H_5\cdot NH_2 + SiF_4$. Sättigt man absol. Alkohol bei 0—4° mit Siliciumtetrafluorid und mischt die Flüssigkeit mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Anilin, nachdem man beide Flüssigkeiten vorher

stark mit absol. Alkohol oder Äther verdünnt hat, so fällt die Verbindung $2C_6H_5 \cdot NH_2 + 2HF + SiF_4$ aus (KNOP, *J. pr.* [1] **74**, 54; *J.* **1858**, 148). Siliciumchloroform $SiHCl_3$ reagiert mit Anilin in Benzollösung unter Bildung der Verbindung $SiH(NH \cdot C_6H_5)_3$ (Syst. No. 1668) (RUFF, *B.* **41**, 3740, 3743). 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid liefert mit 4 Mol.-Gew. Anilin in Benzollösung Orthokieselsäure-dichlorid-dianilid (Syst. No. 1668) (HARDEN, *Soc.* **51**, 40; HAROLD, *Am. Soc.* **20**, 21). Gießt man eine Benzollösung von 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid in eine Benzollösung von 8 Mol.-Gew. Anilin, so bildet sich Orthokieselsäure-tetraanilid (Syst. No. 1668) (REYNOLDS, *Soc.* **55**, 475; vgl. HAROLD, *Am. Soc.* **20**, 25). Erhitzt man Siliciumtetrachlorid mit der 4-fachen Menge Anilin im geschlossenen Rohr 12 Stdn. auf 225° bis 230°, so erhält man die Verbindung $C_{13}H_{12}N_2$ (?) (S. 129) und Violanilin $C_{18}H_{15}N_3$ (S. 129) (GIRARD, PABST, *Bl.* [2] **34**, 38). Titantetrachlorid liefert mit Anilin in Benzol- oder Chloroformlösung in der Kälte einen roten Farbstoff, bei direktem Erhitzen auf 200—220° Violanilin (KLING, *Bl.* [3] **19**, 190). Bei der Einw. von dampfförmigem $TiCl_4$ auf Anilin erhielt LEEDS (*Am. Soc.* **3**, 145; *J.* **1882**, 502) eine Verbindung $4C_6H_5 \cdot NH_2 + TiCl_4$. Einw. von Zinntetrachlorid auf Anilin bei 225—230°: GIRARD, PABST, *Bl.* [2] **34**, 38. Erwärmt man eine Mischung von 3 Tln. zinnsaurem Natrium und 1 Tl. Anilinnitrat mit 10 Tln. Wasser auf 100° und fügt dann Natronlauge hinzu, so erhält man neben anderen Produkten p-Amino-azobenzol (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1868**, 134; vgl. H. SCHIFF, *A.* **127**, 346).

Beispiele für die Einwirkung von Halogen-, Nitroso- und Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe. Leitet man Methylchlorid (Bd. I, S. 59) durch siedendes Anilin, bis reichliche Mengen des Gases entweichen, so erhält man neben unverändertem Anilin Methylanilin und Dimethylanilin (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 594). Anilin reagiert mit Methylbromid in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Methylanilin und Dimethylanilin, während ein Teil des Anilins unverändert bleibt (A. W. Ho., *B.* **10**, 594; vgl. *A.* **74**, 150). Geschwindigkeit der Umsetzung des Anilins mit Methylbromid: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1425; *Ph. Ch.* **34**, 159; *Ж.* **32**, 50, 51. Auch Methyljodid reagiert mit Anilin in äther. Lösung bei mehrtägiger Einw. unter Bildung von Methylanilin und Dimethylanilin (A. W. Ho., *B.* **10**, 595; vgl. *A.* **74**, 150). Schüttelt man Anilin und Methyljodid mit Kalilauge, so erhält man fast ausschließlich Trimethylphenylammoniumjodid (PAWLINOW, *Ж.* **13**, 448; *B.* **14**, 2074). Geschwindigkeit der Umsetzung von Allylbromid mit Anilin: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1425; *Ж.* **32**, 50, 51. Beim Erhitzen von überschüssigem Anilin mit Brombenzol (Bd. V, S. 206) und Natronkalk auf 360—380° entsteht neben etwas Phenol und Diphenyläther Diphenylamin (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] **48**, 462). Diphenylamin erhält man auch, wenn man Anilin mit überschüssigem Brombenzol unter Zusatz von etwas Kupferjodür und Kaliumcarbonat längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt (GOLDBERG, D. R. P. 187870; *C.* **1907** II, 1465). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid (Bd. V, S. 292) mit 2 Mol.-Gew. Anilin im Druckrohr auf 160° entsteht Benzylanilin (Syst. No. 1695) (FLEISCHER, *A.* **138**, 225). Durch mehrwöchiges Digerieren von 54 Tln. (1 Mol.-Gew.) Anilin mit 150 Tln. (etwas mehr als 2 Mol.-Gew.) Benzylchlorid und 30 Tln. Ätznatron auf dem Dampfbad gelangt man zum Dibenzylanilin (MATZUDAIRA, *B.* **20**, 1612). Beim Erhitzen eines Gemenges von salzsaurem Anilin und überschüssigem Benzylchlorid mit $ZnCl_2$ auf 120° entsteht Dibenzylamino-diphenylmethan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1734) (MELDOLA, *Soc.* **41**, 200). Auf Phenylbromacetylen (Bd. V, S. 513) wirkt Anilin in der Kälte nicht ein; beim Erhitzen auf 100° wird das Phenylbromacetylen zum größten Teil polymerisiert (NEF, *A.* **308**, 316). Phenyljodacetylen vereinigt sich mit Anilin schon in der Kälte zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot C:C \cdot I^{III}(H) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 115) (NEF, *A.* **308**, 299). Beim Erhitzen von α-Brom-naphthalin (Bd. V, S. 548) mit Anilin und Natronkalk auf 335° entsteht Phenyl-β-naphthylamin (Syst. No. 1725) (KYM, *J. pr.* [2] **51**, 326). Durch Einw. von Anilin auf Triphenylchlormethan (Bd. V, S. 700) (GOMBERG, *B.* **35**, 1829), Triphenylbrommethan (ELBS, *B.* **17**, 703; HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* **17**, 746) oder Triphenyljodmethan (GOMBERG, *B.* **35**, 1829) entsteht α-Anilino-triphenylmethan (Syst. No. 1738). Bei der Einw. von Anilin auf 9-Chlor-9-phenyl-fluoren (Bd. V, S. 721) in kochendem Benzol entsteht 9-Anilino-9-phenyl-fluoren (Syst. No. 1739) (KLIEGL, *B.* **38**, 292).

Läßt man Methylenjodid (Bd. I, S. 71) in erwärmtes Anilin tropfen (LERMONTOW, *B.* **7**, 1255), oder erhitzt man äquimolekulare Mengen von Methylenjodid und Anilin unter Zusatz von überschüssigem Kaliumcarbonat (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 283), so erhält man Methylendianilin $CH_2(NH \cdot C_6H_5)_2$ (S. 184). Äthylenbromid (Bd. I, S. 90) reagiert mit Anilin unter Bildung von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (Syst. No. 1662) und 1.4-Diphenyl-piperazin (Syst. No. 3460) (A. W. HOFMANN, *C. r.* **47**, 453; **48**, 1085; *A. ch.* [3] **54**, 206; *J.* **1858**, 353; **1859**, 388; vgl. GRETILLAT, *J.* **1873**, 698). Bei der Einw. von Trimethylenbromid (Bd. I, S. 110) auf Anilin entsteht hauptsächlich N.N'-Diphenyl-trimethylendiamin; in geringerer Menge bilden sich auch N-Phenyl-trimethylenimin (Syst. No. 3036) und ein hochsiedendes, in der Kältemischung erstarrendes Öl, wahrscheinlich $C_6H_5 \cdot N{<}{\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}N \cdot C_6H_5$ (SCHOLTZ, *B.* **32**, 2252; vgl. HANSSEN, *B.* **20**, 781). Bei 8-stündigem Erhitzen von 2 ccm Anilin mit 10 ccm Tri-

methylenchlorobromid entsteht Julolidin $C_{12}H_{15}N$ (Syst. No. 3073) (PINKUS, *B.* **25**, 2802). Beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-pentan mit Anilin in alkoh. Lösung erhält man 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidin (Syst. No. 3039) (SCHOLTZ, FRIEMEHLT, *B.* **32**, 850). In gleicher Weise reagiert 1.4-Dijod-pentan mit Anilin (v. BRAUN, *B.* **42**, 4548). Beim Erwärmen von 1.5-Dibrom-pentan mit Anilin bildet sich 1-Phenyl-piperidin (Syst. No. 3038) (v. BRAUN, *B.* **37**, 3212; v. BRAUN, MÜLLER, BESCHKE, *B.* **39**, 4350; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563). Acetylendibromid liefert beim Erhitzen mit Anilin und alkoh. Kali Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ [1]) (Syst. No. 1663) (SSABANEJEW, PROSIN, Ж. **33**, 231; **34**, 402; *C.* **1901** II, 28; **1902** II, 121). Beim Kochen von 1.3-Dibrom-propen-(1) mit Anilin in Äther bildet sich [γ-Brom-allyl]-anilin (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 249). Benzalchlorid (Bd. V, S. 297) reagiert mit Anilin bei Zusatz von etwas Zinkstaub heftig unter Bildung von 4.4'-Diamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791) und harzigen Produkten (BÖTTINGER, *B.* **12**, 975; vgl. *B.* **11**, 276, 841). Läßt man zu einer Lösung von o-Xylylenbromid (Bd. V, S. 366) in Chloroform die äquimolekulare Menge Anilin, gleichfalls in Chloroform gelöst, tropfen, so entsteht 2-Phenyl-isoindolin (N-Phenyl-xylylenimin) $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3061) (SCHOLTZ, *B.* **31**, 414, 421). Auch beim Kochen von o-Xylylenbromid mit einem großen Überschuß von Anilin in alkoh. Lösung erhält man 2-Phenyl-isoindolin (SCHOLTZ, *B.* **31**, 628; vgl. LESER, *B.* **17**, 1825); daneben bildet sich in geringer Menge N.N'-Diphenyl-o-xylylendiamin $C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1779) (SCHOLTZ, *B.* **31**, 1708 Anm.). Diphenyldichlormethan (Bd. V, S. 590) reagiert heftig mit Anilin unter Bildung von Benzophenon-anil (S. 201) (PAULY, *A.* **187**, 201).

Beim Erhitzen gleicher Volume Chloroform (Bd. I, S. 61) und Anilin im Druckrohr auf 180—190° entsteht N.N'-Diphenyl-formamidin (Syst. No. 1607) (A. W. HOFMANN, *A. ch.* [3] **54**, 197; *J.* **1858**, 354). Leitet man den gemischten Dampf von Anilin, Chloroform und Wasser über glühende Eisen-, Platin- oder Platiniridiumdrähte, so entsteht neben anderen Produkten N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (Syst. No. 1630) (LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 912, 919). Durch Behandlung einer Mischung von Anilin und Chloroform mit alkoh. Kali entsteht Phenylisocyanid (S. 191) (A. W. HOFMANN, *A.* **144**, 117) neben N.N'-Diphenyl-formamidin (NEF, *A.* **270**, 274). Auch beim Erwärmen von Chloroform mit 3 Mol.-Gew. Anilin und 3 Mol.-Gew. Natriumamid in Gegenwart von Benzol erhält man Phenylisocyanid (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* **144**, 274; *Bl.* [4] **1**, 343). Beim Erwärmen eines Gemisches aus Anilin, Chloroform und alkoh. Kali mit Schwefelblumen entsteht Thiocarbanilid (Syst. No. 1636) (WEITH, *B.* **6**, 210). Kocht man 3 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Trichloräthylen (Bd. I, S. 187) und 3 Mol.-Gew. Ätznatron (in Form 20%iger Lauge) unter Rückfluß längere Zeit, so erhält man Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] [1]) (IMBERT, Konsortium für elektrochemische Industrie, D. R. P. 180011; *C.* **1907** I, 1366). Dieselbe Verbindung bildet sich auch aus Tribromäthylen bei der Einw. von Anilin und alkoh. Kali (SSABANEJEW, PROSIN, Ж. **33**, 232; **34**, 402; *C.* **1901** II, 28; **1902** II, 121) sowie beim Erhitzen mit Anilin und Kalkmilch unter Druck auf 150° (IMBERT, Konsortium für elektrochemische Industrie, D. R. P. 180011; *C.* **1907** I, 1366). 2 Mol.-Gew. Anilin geben beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid (Bd. V, S. 300) N.N'-Diphenyl-benzamidin (Syst. No. 1611) (LIMPRICHT, *A.* **135**, 82; DOEBNER, *B.* **15**, 233; *A.* **217**, 241). Dieselbe Verbindung entsteht beim Erwärmen von Anilin mit Benzotrichlorid in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid neben einem — nicht näher untersuchten — gelben Farbstoff (DOEBNER, *A.* **217**, 242). Erhitzt man Anilinhydrochlorid mit Benzotrichlorid unter Zusatz von Nitrobenzol und Eisenfeile auf 180°, so entsteht als Hauptprodukt das Farbsalz $C_{19}H_{17}N_2Cl$ des 4.4'-Diamino-triphenylcarbinols (Syst. No. 1865) neben etwas N.N'-Diphenyl-benzamidin und viel Violanilin (S. 129), letzteres als Reaktionsprodukt des Nitrobenzols mit Anilin (DOEBNER, *A.* **217**, 242).

Erhitzt man 1 Tl. Tetrachlorkohlenstoff (Bd. I, S. 64) mit 3 Tln. Anilin 30 Stdn. auf 170—180° im Druckrohr, so entsteht neben etwas salzsaurem Pararosanilin das salzsaure Salz des 4-Amino-benzoesäure-[N.N'-diphenyl-amidins] (Syst. No. 1905) (A. W. HOFMANN, *C. r.* **47**, 492; *A. ch.* [3] **54**, 214; WEITH, *B.* **10**, 358; **12**, 101; vgl. GIRARD, PABST, *Bl.* [2] **34**, 38). Leitet man den Dampf von Anilin und Tetrachlorkohlenstoff mit oder ohne Zusatz von Wasser über glühende Eisen-, Platin- oder Platiniridiumdrähte, so bildet sich neben anderen Produkten N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (Syst. No. 1630) (LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 913, 920). Bei Gegenwart von alkoh. Kali reagiert Tetrachlorkohlenstoff mit Anilin unter Bildung von Phenylisocyanid (KRAFFT, MERZ, *B.* **8**, 1298). Beim Erhitzen von 2 Tln. Anilin mit 1 Tl. Tetrabromkohlenstoff zum Siedepunkt entsteht 4-Amino-benzoesäure-[N.N'-diphenyl-

---

[1]) So formuliert auf Grund des nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen englischen Patentes 173540 [1920] von British Dyestuffs Corporation Limited, LEVINSTEIN, IMBERT (*C.* **1922** IV, 760) sowie der Abhandlung von RUGGLI, MARSZAK (*Helv. chim. Acta* **11** [1928], 180).

amidin] (BOLAS, GROVES, *A.* **160**, 173; vgl. indessen PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 149). Bei Gegenwart von alkoh. Kali liefert Tetrabromkohlenstoff mit Anilin Phenylisocyanid (PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 149). Durch Kochen von Acetylentetrachlorid (Bd. I, S. 86) mit 3 Mol.-Gew. Anilin und 3 Mol.-Gew. Ätznatron in wäßr. Lösung erhält man in guter Ausbeute Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin][1]) (Syst. No. 1663) (IMBERT, Konsortium für elektrochemische Industrie, D. R. P. 180011; *C.* **1907** I, 1366). Anilin reagiert mit Acetylentetrabromid (Bd. I, S. 94) unter Bildung von Tribromäthylen (ELBS, NEUMANN, *J. pr.* [2] **58**, 247). Läßt man zu einer Lösung von 190 g Ätzkali in 400 ccm 99%igem Alkohol ein Gemisch von 50 ccm Acetylentetrabromid und 160 ccm Anilin unter Kühlung tropfen, so entsteht Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin][1]) (Syst. No. 1663) als Hauptprodukt (SSABANEJEW, *A.* **178**, 125; SSA., PROSIN, Ж. **34**, 400; *C.* **1902** II, 121). Neben Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] bildet sich bei der Einw. von Anilin und alkoh. Kali auf Acetylentetrabromid eine unbeständige Verbindung, die beim Kochen der Reaktionsmasse mit Schwefelblumen die Entstehung von Dithiooxanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1618) und einer Verbindung $C_8H_5NS_2$ (S. 132) veranlaßt (SSABANEJEW, PROSIN, Ж. **33**, 233; **34**, 398, 402, 404; *C.* **1901** II, 28; **1902** II, 121; SSA., RAKOWSKI, Ж. **35**, 461; *C.* **1903** II, 493).

Beim Erwärmen von Anilin mit Nitrosobenzol (Bd. V, S. 231) in Eisessig bildet sich Azobenzol (Syst. No. 2092) (BAEYER, *B.* **7**, 1639; BAMBERGER, LANDSTEINER, *B.* **26**, 483). Das α-Nitrosochlorid des Limonens (Bd. V, S. 135, 137) reagiert mit Anilin in Alkohol bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Limonen-α- und -β-nitrolanilid (Syst. No. 1873) (WALLACH, *A.* **252**, 118; **270**, 181). Die gleichen Verbindungen erhält man bei der Umsetzung des β-Nitrosochlorids des Limonens (Bd. V, S. 136, 137) mit Anilin (WA., *A.* **252**, 113; **270**, 181). Erwärmt man dl-Pinen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 153) mit Anilin und Alkohol, so erhält man neben viel salzsaurem p-Amino-azobenzol dl-Pinen (WA., *A.* **252**, 132; **258**, 344).

Anilin liefert mit zahlreichen aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen additionelle Verbindungen (vgl. S. 115). Auf die Bildung einer solchen deutet die rote Farbe, die beim Lösen von Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) in Anilin auftritt, aber auf Zusatz von Alkohol verschwindet (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 78; vgl. KREMANN, *B.* **38**, 1022). Durch Kondensation von Anilin mit Nitrobenzol mittels Natriums entsteht eine Natriumverbindung $C_6H_5\cdot N(:O)(ONa)\cdot N(Na)\cdot C_6H_5$ (?), die sich an der Luft entzündet und bei der Zersetzung durch Wasser beträchtliche Mengen Azoxybenzol (Syst. No. 2207) liefert (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **15** I, 481; vgl. auch ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** II, 659). Anilin liefert durch Verschmelzen mit Nitrobenzol und Ätznatron Phenazin (Syst. No. 3487), Phenazin-N-oxyd, Azobenzol und in geringer Menge auch Chinon-anil-oxim (p-Nitroso-diphenylamin; Syst. No. 1604) (WOHL, AUE, *B.* **34**, 2446; WOHL, *B.* **36**, 4135). Durch Sättigen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Nitrobenzol mit Chlorwasserstoff und 6-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 230° erhält man die Verbindung $C_{18}H_{12}N_2$ (?) („Triphenylendiamin") (S. 129) (v. DECHEND, WICHELHAUS, *B.* **8**, 1610; vgl. STÄDELER, *J.* **1865**, 410). Bei 4-stdg. Erhitzen von Nitrobenzol mit salzsaurem Anilin im Druckrohr auf 210° oder beim Erwärmen im offenen Gefäß unter Zusatz von etwas Eisenchlorid erhält man Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ (s. bei p-Amino-azobenzol; Syst. No. 2172) (v. DE., WI., *B.* **6**, 1613). Die durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin erhaltenen graublauen Farbstoffe nennt man nach einem Vorschlag von CARO Nigrosine (S. 130) (v. GEORGIEVICS, Lehrbuch der Farbenchemie, 5. Aufl. [Leipzig-Wien 1922], S. 353, 355; vgl. *Schultz, Tab.*, S. 238 Anm.). Schwarzblaue Produkte erhält man durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol und Salzsäure bei Gegenwart von Eisen und etwas fein verteiltem Kupfer auf 180—200° (COUPIER, *Bl.* [2] **8**, 79; *J.* **1868**, 990; vgl. *Schultz, Tab.* No. 698) sowie durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol und Zinnchlorür auf 190—230° (WOLFF, *Chem. N.* **40**, 3; *J.* **1879**, 1160). Erhitzt man 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) mit Anilin und salzsaurem Anilin unter Zusatz von etwas Eisenchlorür auf 195—200°, so erhält man Pararosanilin (Syst. No. 1865) neben Chrysanilin (Syst. No. 3414), Indulinfarbstoffen und anderen Produkten (LANGE, *B.* **18**, 1921). Durch Einw. von α-Nitronaphthalin (Bd. V, S. 553) auf Anilin in Gegenwart von Natrium entsteht ein Produkt, das bei der Zersetzung mit Wasser Benzol-azoxy-α-naphthalin (Syst. No. 2210) liefert (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **15** I, 481). Erhitzt man α-Nitro-naphthalin mit Anilin und salzsaurem Anilin längere Zeit auf 180—190°, so entsteht Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 67339; *Frdl.* **3**, 331). Durch längeres Kochen von 2-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 241) mit Anilin in absol. alkoh. Lösung erhält man 2-Nitro-diphenylamin (Syst. No. 1671) (SCHÖPFF, *B.* **22**, 903). Erhitzt man 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Anilin und Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Cuprojodid, so entsteht 4-Nitro-diphenylamin (GOLDBERG, D. R. P. 185663; *C.* **1907** II, 957). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol (LELLMANN, STICKEL, *B.* **19**, 1605) oder bei direktem Erwärmen gleicher Teile 2-Nitro-benzylchlorid und Anilin auf dem Wasser-

[1]) Siehe die Anm. auf S. 73.

bade (BAEZNER, GARDIOL, *B.* **39**, 2623) erhält man [2-Nitro-benzyl]-anilin (Syst. No. 1702) (vgl. PAAL, D. R. P. 51712; *Frdl.* **2**, 125; Höchster Farbw., D. R. P. 97847; *C.* **1898** II. 696) und Bis-[2-nitro-benzyl]-anilin. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol entsteht [3-Nitro-benzyl]-anilin (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 255). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 69) oder bei direktem Erwärmen auf dem Wasserbade (ALWAY, WALKER, *Am.* **30**, 109) erhält man [4-Nitro-benzyl] anilin (vgl. STRAKOSCH, *B.* **8**, 1062) neben wenig Bis-[4-nitro-benzyl]-anilin. Erhitzt man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid und 4 Mol.-Gew. Anilin mit 8 Vol. 60—70%igem Alkohol zum Sieden und gibt dann festes Natriumhydroxyd hinzu, so entsteht p-Azoxybenzalanilin $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N_2O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2213) (ALWAY, *B.* **35**, 2436). Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 245) mit Anilin unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat erhält man 4-Chlor-2-nitro-diphenylamin (ULLMANN, KOGAN, *A.* **332**, 93). Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzalbromid (Bd. V, S. 396) mit Anilin entsteht bromwasserstoffsaures Pararosanilin (ZIMMERMANN, MÜLLER, *B.* **17**, 2936). Beim Erhitzen von 1 Tl. Chlorpikrin (Bd. I, S. 76) mit 3 Tln. Anilin auf 145° entsteht neben einem roten Farbstoff salzsaures 4-Amino-benzoesäure-[N.N'-diphenyl-amidin] (Syst. No. 1905) (BASSETT, *A.* **138**, 256; vgl. WEITH, *B.* **10**, 358; **12**, 101).

Styrolpseudonitrosit $C_{16}H_{16}O_6N_4$ (Bd. V, S. 476) setzt sich mit Anilin unter Entwicklung von N_2O und Bildung von β-Nitro-α-anilino-α-phenyl-äthan (Syst. No. 1704) um (WIELAND, *B.* **38**, 2563; vgl. TÖNNIES, *B.* **20**, 2986; SOMMER, *B.* **29**, 360). Bei der Einw. von Anilin auf 2-Nitroso-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 256) in Eisessiglösung bildet sich o-Nitro-azobenzol (Syst. No. 2092) (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3818). Analog reagieren 3-Nitroso-1-nitrobenzol (BA., HÜ., *B.* **36**, 3812; vgl. ALWAY, *B.* **36**, 2531) und 4-Nitroso-1-nitro-benzol (BA., HÜ., *B.* **36**, 3811) mit Anilin.

o-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 258) reagiert mit Anilin bei einstündigem Kochen unter Bildung von o-Nitro-diphenylamin (MARQUART & SCHULZ, D. R. P. 72253; *Frdl.* **3**, 46). Beim Erhitzen von m-Dinitro-benzol mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht ein indulinähnliches Produkt, das beim Verschmelzen mit p-Phenylendiamin und Benzoesäure einen schwarzen wasserlöslichen Farbstoff liefert (GLENCK & Co., D. R. P. 79983; *Frdl.* **4**, 448). 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 262) reagiert mit 3 Mol.-Gew. Anilin in der Kälte unter Bildung von 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin (Syst. No. 1671) und Diazoaminobenzol, das bei Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in p-Amino-azobenzol übergeht (LAUBENHEIMER, *B.* **9**, 771). Auch beim Erwärmen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit Anilin und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade erhält man 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin (ULLMANN, KOGAN, *A.* **332**, 97). Durch Einw. von Anilin auf 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol in der Wärme gelangt man zum 2.4-Dinitro-diphenylamin (REISSERT, GOLL, *B.* **38**, 93; vgl. WILLGERODT, *B.* **9**, 978; ULLMANN, KOGAN, *A.* **332**, 97). Beim Erwärmen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Anilin in alkoh. Lösung entsteht 5-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin, beim Kochen mit Anilin 4.6-Dinitro-1.3-dianilino-benzol (Syst. No. 1765) (NIETZKI, SCHEDLER, *B.* **30**, 1667, 1668). Aus 2.4.5-Tribrom-1.3-dinitro-benzol und Anilin erhält man 6-Brom-2.4-dinitro-1.3-dianilino-benzol (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **18**, 243). 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol liefert mit Anilin 2.4-Dinitro-1.3.5-trianilino-benzol (Syst. No. 1800) (PALMER, JACKSON, *Am.* **11**, 455; JACKSON, HERMAN, *Am.* **18**, 37). 2.4.5.6-Tetrachlor-1.3-dinitrobenzol liefert beim Erhitzen mit Anilin 6-Chlor-2.4-dinitro-1.3.5-trianilino-benzol (JACKSON, CARLTON, *Am.* **31**, 367).

1.2.4-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) liefert beim Kochen mit Anilin und Alkohol 2.4-Dinitro-diphenylamin (Syst. No. 1671) (HEPP, *A.* **215**, 363).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen sowie ihren Derivaten und Schwefelanalogen. Bei mehrstündigem Erhitzen von salzsaurem Anilin mit 2—3 Mol.-Gew. Methylalkohol im Autoklaven auf 250—300° entstehen hauptsächlich Methylanilin und Dimethylanilin (POIRRIER, CHAPPAT, *Bl.* [2] **8**, 503; *J.* **1866**, 903; vgl. LAUTH, *Bl.* [2] **7**, 448; *J.* **1867**, 502). Methylanilin und Dimethylanilin bilden sich auch beim Erhitzen eines Gemisches von 60 Tln. Anilin und 40 Tln. salzsaurem Anilin mit 35 Tln. Methylalkohol erst auf 200°, dann auf 235—240°, wobei ein beträchtlicher Teil des angewandten Anilins unangegriffen bleibt (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 598). Die Gegenwart von Aceton im Methylalkohol vermindert die Ausbeute an Dimethylanilin und liefert ein Produkt, das mehr oder weniger untauglich zur Fabrikation von Methylviolett ist (KRÄMER, GRODZKY, *B.* **13**, 1006). Einw. von Methylalkohol und Aceton auf Anilin s. S. 81. Bei langem Erhitzen von salzsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf ca. 300° unter Druck bildet sich als Hauptprodukt p-Toluidin (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 720), neben geringen Mengen asymm. m-Xylidin (2.4-Dimethyl-anilin) und Mesidin (2.4.6-Trimethyl-anilin) (LIMPACH, *B.* **21**, 640). Erhitzt man salzsaures Anilin mit Methylalkohol im Autoklaven auf 280—300°, scheidet die entstandenen Basen ab, führt sie in salzsaure Salze über und erhitzt diese erneut mit Methylalkohol im

Autoklaven auf 300°, so erhält man ein Basengemisch, in welchem sich Dimethyl-anilin, Dimethyl-p-toluidin sowie die Homologen $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3)_2$ und $(CH_3)_4C_6H \cdot N(CH_3)_2$ nachweisen lassen (A. W. HOFMANN, MARTIUS, *B.* **4**, 743). Rascher und bei niedrigerer Temperatur (145—150°) als bei Anwendung des salzsauren Anilins erhält man Methylanilin bezw. Dimethylanilin beim 8-stdg. Erhitzen des bromwasserstoffsauren Anilins mit etwas mehr als 1 bezw. 2 Mol.-Gew. Methylalkohol (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29). Erhitzt man bromwasserstoffsaures Anilin 8 Stdn. mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Methylalkohol (auf ca. 120—130°), so entsteht neben Dimethylanilin reichlich Trimethylphenylammoniumbromid (SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 253). Bei Verwendung von jodwasserstoffsaurem Anilin erfolgt die Bildung von Mono- und Dimethylanilin durch Erhitzen mit Methylalkohol schon bei 125° (REI., STAE., *B.* **16**, 29). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf die Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin in Äther oder Chloroform entstehen neben methylschwefelsaurem Anilin Methylanilin und geringe Mengen Dimethylanilin (ULLMANN, WENNER, *B.* **33**, 2476; ULLMANN, *A.* **327**, 108). Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Anilin in Eiswasser mit 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat, das allmählich zugefügt wird, werden Methylanilin und etwas Dimethylanilin gebildet; ein beträchtlicher Teil des Anilins bleibt unverändert (ULLMANN, *A.* **327**, 109). Einw. von p-Toluolsulfonsäure-chlorid und Dimethylsulfat bei Gegenwart von Natronlauge auf Anilin sowie von p-Toluolsulfonsäure-methylester auf Anilin s. S. 99. Bei Einw. von Methylnitrat auf Anilin erfolgt langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen auf 100° Bildung von Mono- und Dimethylanilin (POIRRIER, CHAPPAT, *Bl.* [2] **6**, 503; *J.* **1866**, 903). Beim Erhitzen von Anilin mit methylschwefelsaurem Natrium und Arsensäure oder unter Zusatz von salzsaurem Anilin mit methylschwefelsaurem Natrium, Nitrobenzol und Eisenfeilspänen bildet sich Pararosanilinsalz (CASSELLA & Co., D. R. P. 67128; *Frdl.* **3**, 105). Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Äthylalkohol unter Druck erhält man Äthylanilin (KRELL bei A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 527). Auf gleichem Wege stellt man Diäthylanilin dar (ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 445). Bei Verwendung von bromwasserstoffsaurem Anilin erhält man durch 8-stdg. Erhitzen mit 1 bezw. 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol schon bei 145—150° Äthylanilin bezw. Diäthylanilin; bei Verwendung von jodwasserstoffsaurem Anilin entstehen diese Basen schon bei 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29; STAEDEL, D. R. P. 21241; *Frdl.* **1**, 21). Anilin liefert beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Äthylalkohol in Gegenwart von $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 280° p-Amino-äthylbenzol (Syst. No. 1704) (BENZ, *B.* **15**, 1647; WILLGERODT, BERGDOLT, *A.* **227**, 286). Anilin geht beim Erhitzen mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 250—305° zum Teil in Äthylanilin über (NEF, *A.* **316**, 140). Bei allmählichem Erhitzen von — nicht näher untersuchtem — äthylschwefelsaurem Anilin, erhalten durch Umsetzung von äthylschwefelsaurem Calcium mit Anilinoxalat auf 200°, entsteht Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (LIMPRICHT, *B.* **7**, 1349; *A.* **177**, 80). Läßt man Chlorsulfonsäureäthylester (Bd. I, S. 327) in absolut-ätherischer Lösung unter Kühlung auf Anilin einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so bilden sich Äthylanilin und Phenylsulfamidsäure (Syst. No. 1665) (WILLCOX, *Am.* **32**, 468; vgl. BUSHONG, *Am.* **30**, 223). Bringt man die Reagenzien ohne Verdünnungsmittel und ohne Kühlung zusammen, so bilden sich Sulfanilsäure und Äthylchlorid (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] **16**, 454; WILLCOX, *Am.* **32**, 468). Die Einw. von Äthylnitrit und von Äthylnitrat auf Anilin s. S. 68, 69. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Anilin und Äthylenchlorhydrin (Bd. I, S. 337) auf 110° bildet sich [β-Oxy-äthyl]-anilin (KNORR, *B.* **22**, 2092; OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 17) neben etwas Bis-[β-oxy-äthyl]-anilin, 1.4-Diphenyl-piperazin (Syst. No. 3460) (KNORR) und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 163043; *C.* **1905** II, 1062). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Anilin, Propylalkohol und Zinkchlorid 7—8 Stunden im Druckrohr auf ca. 260°, so entsteht 4-Amino-1-propyl-benzol (Syst. No. 1705) (LOUIS, *B.* **16**, 106; vgl. FRANCKSEN, *B.* **17**, 1221; WILLGERODT, SCKERL, *A.* **327**, 301) neben wenig 4-Propylamino-1-propyl-benzol (LOUIS; WILLG., SCK.). Analog verläuft die Reaktion mit Isopropylalkohol (LOUIS, *B.* **16**, 111; CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* **21**, 1159). α-Dichlorhydrin (Bd. I, S. 364) liefert bei längerem Erhitzen mit 4 Mol.-Gew. Anilin im Druckrohr auf 120—130° β-Oxy-α.γ-dianilino-propan $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$ (Syst. No. 1662) (CLAUS, *B.* **6**, 243). Über Einw. von Anilin auf α-Dichlorhydrin vgl. auch SCHIFF, *A.* **177**, 227. Anilin gibt mit zahlreichen Phenolen additionelle Verbindungen (s. S. 120). Beim Erhitzen von Phenol (Bd. VI, S. 110) mit Chlorzink-Anilin auf 250—260° (MERZ, WEITH, *B.* **13**, 1298) oder mit Anilin und Antimontrichlorid auf 250—260° (BUCH, *B.* **17**, 2639) bildet sich Diphenylamin. Beim Kochen von 1 Tl. o-Nitro-phenol mit 2 Tln. Anilin und 10—20 Tln. 50%iger Essigsäure erhält man reichlich 2.5-Dianilino-chinon-monoanil (Syst. No. 1874), neben etwas 2.5-Dianilino-chinon (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 247). Über die Herstellung von Nigrosin durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin und rohem Nitrophenol bei Gegenwart von Eisen s. G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 3. Aufl.; Bd. II, Die Farbstoffe [Braunschweig 1901], S. 347. Mit 5-Chlor-2.4-dinitro-phenetol reagiert Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung von 4.6-Dinitro-3-anilino-phenetol (Syst. No. 1840) (BLANKSMA, *R.* **23**, 123). Beim Erhitzen von Anilin

mit Pikrinsäure bis ca. 225° entstehen Induline (BACOVESCU, *C.* **1908** I, 2034; vgl. auch BRAUNS, D. R. P. 84293; *Frdl.* **4**, 449). Bei der Einw. von Anilin auf 3-Chlor-2.4.6-trinitrophenol in alkoh. Lösung entsteht 2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenol (BLANKSMA, *R.* **21**, 261). 2.3.4.6-Tetranitro-phenol reagiert mit Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung von 2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenol (BL., *R.* **21**, 261). 5-Brom-2-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 361) reagiert mit Anilin in kalter Benzollösung unter Bildung von [5-Brom-2-oxy-benzyl]-anilin (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 144). Beim Erhitzen von p-Kresol mit Anilin und Zinkchlorid auf ca. 300° oder mit Anilin und Antimontrichlorid auf 260° wird Phenyl-p-tolyl-amin gebildet, in letzterem Falle neben Diphenylamin (BUCH, *B.* **17**, 2636; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2345). 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 408) liefert in äther. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin bei längerem Stehen [3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-anilin (AUWERS, DOMBROWSKI, *B.* **41**, 1053, 1055). 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 410) gibt mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Benzollösung [2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-anilin (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 111). Erhitzt man α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) mit Anilin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* 1, 411; E. FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2085) oder mit salzsaurem Anilin (Bad. Anilin- u. Sodaf.) oder besser mit Anilin unter Zusatz von Calciumchlorid (MERZ, WEITH, E. FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 2344; E. FRIEDL., *B.* **16**, 2077) auf höhere Temperatur, so erhält man Phenyl-α-naphthyl-amin. 2.4-Dibrom-naphthol-(1) gibt mit Anilin in der Kälte ein — nicht näher untersuchtes — Additionsprodukt $C_6H_5 \cdot NH_2 + C_{10}H_6OBr_2$; beim Kochen mit Anilin entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (MELDOLA, *Soc.* **45**, 157). Verschmilzt man 2.4-Dibrom-naphthol-(1) mit Anilin und salzsaurem Anilin, so erhält man Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). Beim Erhitzen von β-Naphthol (Bd. VI, S. 627) mit Anilin oder salzsaurem Anilin (GRAEBE, *B.* **13**, 1850; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* 1, 411; E. FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2085, 2087) oder mit Anilin und Zinkchlorid (MERZ, WEITH, *B.* **13**, 1300) oder vorteilhaft Calciumchlorid (MERZ, WEITH, E. FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 2344; E. FRIEDL., *B.* **16**, 2076) entsteht Phenyl-β-naphthylamin. Beim Erhitzen von Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) mit salzsaurem Anilin und Zinkchlorid auf 140—150° bildet sich 4-Amino-triphenylmethan (Syst. No. 1738) (O. FISCHER, ROSER, *A.* **206**, 155; vgl. O. FISCHER, G. FISCHER, *B.* **24**, 728). α-Chlor-4-methoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 713) reagiert mit Anilin in Benzollösung unter Bildung von α-Anilino-4-methoxy-triphenylmethan (Syst. No. 1864) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 608). Beim Erwärmen von 3.5.α-Tribrom-4-oxy-triphenylmethan mit Anilin in Benzollösung bildet sich 3.5-Dibrom-fuchson (Bd. VII, S. 521) (AUWERS, SCHRÖTER, *B.* **36**, 3246). Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) liefert bei kurzem Kochen mit Anilin in Eisessig α-Anilino-triphenylmethan, bei längerer Einw. eine bei 224—226° schmelzende Verbindung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3016). Dagegen entsteht beim Erhitzen von Triphenylcarbinol mit salzsaurem Anilin in Eisessig 4-Amino-tetraphenylmethan (Syst. No. 1739) (ULLMANN, MÜNZHUBER, *B.* **36**, 407). Tris-[4-chlor-phenyl]-carbinol liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin salzsaures N.N'.N''-Triphenyl-pararosanilin (Syst. No. 1865) (BAEYER, *B.* **36**, 587). Dieses entsteht auch aus Tris-[4-jod-phenyl]-carbinol in analoger Weise (BAEYER, *B.* **38**, 590). Beim Erhitzen von 9-Oxy-9-phenyl-fluoren mit salzsaurem Anilin in Eisessig bildet sich 9-Phenyl-9-[4-amino-phenyl]-fluoren (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **37**, 75). Salzsaures Anilin gibt mit α.α-Dinaphthyl-carbinol in siedendem Eisessig eine Verbindung $C_{27}H_{21}ON$ (S. 133) (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2391).

Beim Erhitzen von Anilin mit Glykol (Bd. I, S. 465) in Gegenwart von Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure entsteht Chinaldin (2-Methyl-chinolin) (Syst. No. 3079) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **14**, 2814; vgl. *B.* **16**, 2466). Erythritdichlorhydrin (Bd. I, S. 479) reagiert beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 100° unter Bildung von salzsaurem β.γ-Dioxy-α.δ-dianilino-butan (Syst. No. 1662) (PRZYBYTEK, *B.* **17**, 1096). Erhitzt man 50 g Anilin mit 59 g Brenzcatechin (Bd. VI, S. 759) und 25 g Calciumchlorid nebst wenig CO_2 im Autoklaven auf 180°, so erhält man 2-Oxy-diphenylamin (Syst. No. 1832) (DENINGER, *J. pr.* [2] **50**, 89). Bei längerem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Resorcin mit 4 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. $CaCl_2$ (oder auch ohne dieses) auf 270—280° entsteht 3-Oxy-diphenylamin (Syst. No. 1840) (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2345; CALM, *B.* **16**, 2787); erhitzt man 1 Mol.-Gew. Resorcin mit 4 Mol.-Gew. Anilin, 3—4 Mol.-Gew. $CaCl_2$ und $^1/_2$ Mol.-Gew. $ZnCl_2$ 30—40 Stdn. auf ca. 210°, so entsteht als Hauptprodukt N.N'-Diphenyl-m-phenylendiamin (Syst. No. 1758) (CALM, *B.* **16**, 2794). In ähnlicher Weise läßt sich bei der Reaktion zwischen Hydrochinon und Anilin je nach den Bedingungen hauptsächlich 4-Oxy-diphenylamin (Syst. No. 1846) oder N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1768) erhalten (CALM, *B.* **16**, 2799). Beim Kochen von Saligenin (Bd. VI, S. 891) mit Anilin entsteht [2-Oxy-benzyl]-anilin (Syst. No. 1855) (PAAL, SENNINGER, *B.* **27**, 1802). Bei längerem Kochen von 1.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 978) mit Anilin entsteht 1-Oxy-3-anilino-naphthalin, das in alkal. Lösung an der Luft in 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) übergeht (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1612). Durch längeres Erhitzen von β-Dinaphthol (Bd. VI, S. 1051) mit 4 Tln. Chlorzink-

Anilin auf 280—330° im Druckrohr erhält man N-Phenyl-dibenzocarbazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3093) (WALDER, *B.* 15, 2175). Beim Erhitzen von Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 180—190° erhält man Bis-[2-anilino-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 1793) (DAHL & Co., D. R. P. 75755; *Frdl.* 3, 519), neben Dinaphthopyran (Syst. No. 2376) und äußerst geringen Mengen eines Acridinderivates (ULLMANN, NAEF, *B.* 33, 905). Durch Erhitzen von ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylylenglykol (Bd. VI, S. 1067) mit salzsaurem Anilin in Eisessig entsteht ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-ω.ω'-bis-[4-amino-phenyl]-p-xylol (Syst. No. 1795) (ULLMANN, SCHLAEPFER, *B.* 67, 2004).

Über eine diazotierbare Base, die beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Glycerin (Bd. I, S. 502) entsteht, vgl. PAUL, *Ch. Z.* 26, 703. Beim Erhitzen von Glycerin mit Anilin und Zinkchlorid erst auf 160—170°, dann auf 240° entsteht in geringer Menge Skatol (Syst. No. 3070) (O. FISCHER, GERMAN, *B.* 16, 710). Beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (SKRAUP, *M.* 1, 317; 2, 141; vgl. KOENIGS, *B.* 13, 912), zweckmäßig unter Zusatz von Nitrobenzol (SKRAUP, *M.* 2, 141; vgl. auch MARGOSCHES, *J. pr.* [2] 70, 129) am Rückflußkühler wird Chinolin (Syst. No. 3077) gebildet. An Stelle des Nitrobenzols kann man auch Arsensäure als Oxydationsmittel anwenden (KNÜPPEL, *B.* 29, 704; D. R. P. 87334; *Frdl.* 4, 1135). Über den Mechanismus der SKRAUPschen Chinolinsynthese vgl. KOENIGS, *B.* 16, 911; BEYER, *J. pr.* [2] 33, 424; BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] 3, 671. Bei 50—60-stdg. Kochen von Glycerin mit Anilin und Schwefel entsteht ein braunes Harz, das bei der Destillation Bis-benzothiazolyl $C_6H_4<_{S}^{N}>C\cdot C<_{S}^{N}>C_6H_4$ (Syst. No. 4630) liefert (LANG, *B.* 25, 1902).
Bei 6-stdg. Erhitzen von 10 g Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) mit 14,5 g Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid auf 140—150° entsteht 3.5-Dianilino-phenol (Syst. No. 1854) (MINUNNI, *G.* 20, 343). Erhitzt man 1 Tl. Phloroglucin mit 4 Tln. Anilin und 5 Tln. Calciumchlorid auf 210°, so erhält man 1.3.5-Trianilino-benzol (Syst. No. 1800) (MINUNNI, *G.* 20, 337). Beim Erhitzen von Anilin mit Mannit (Bd. 1, S. 534) entsteht eine zwischen 275° und 280° siedende Base neben etwas α-Naphthylamin (Syst. No. 1713) (EFFRONT, *J.* 1665, 1211). Versetzt man eine Lösung von Hexaoxybenzol (Bd. VI, S. 1198) in verd. Alkohol mit Anilin und läßt die Lösung an der Luft stehen, so bildet sich das Monoanil des Tetraoxychinons (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1854).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, von Oxy-oxo-Verbindungen und von ihren Derivaten. Läßt man Formaldehyd (Bd. I, S. 558) in sehr verd. wäßr. Lösung mit Anilin stehen, so erhält man Anhydroformaldehydanilin (trimeres Methylenanilin) $C_6H_5\cdot N<^{CH_2\cdot N(C_6H_5)}_{CH_2\cdot N(C_6H_5)}>CH_2$ (Syst. No. 3796) (TOLLENS, *B.* 17, 657; WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3309), Methylendianilin $CH_2(NH\cdot C_6H_5)_2$ und polymeres Methylenanilin $(C_7H_7N)_x$ (S. 186) (PRATESI, *G.* 14, 353, 355). Läßt man 10 g (2 Mol.-Gew.) Anilin und 3,8 g $42^0/_0$ige Formaldehydlösung (1 Mol.-Gew.) in 1—$1^1/_2$ l Wasser längere Zeit aufeinander einwirken, so erhält man Methylendianilin als Hauptprodukt, daneben wechselnde Mengen von Anhydroformaldehydanilin (EIBNER, *A.* 302, 349). Äquimolekulare Mengen von Anilin und $40^0/_0$iger Formaldehydlösung, unter Kühlung zusammengebracht, reagieren unter Bildung von Anhydroformaldehydanilin und polymerem Methylenanilin (v. MILLER, PLÖCHL, HOFER, *B.* 25, 2028). Ausschließlich und in fast quantitativer Ausbeute bildet sich Methylendianilin, wenn man zu einer Mischung von 186 Tln. Anilin, 30—50 Tln. Ätzkali und 50 Tln. Alkohol bei 100° 77 Tle. $39^0/_0$iger Formaldehydlösung fließen läßt und dann noch einige Zeit erwärmt (EBERHARDT, WELTER, *B.* 27, 1805). Aus äquimolekularen Mengen Formaldehydlösung und Anilin bei Gegenwart starker Mineralsäuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) erhält man Anhydro-4-amino-benzylalkohol $\left[C_6H_4<^{NH}_{CH_2}\right]_x$ (s. bei 4-Amino-benzylalkohol; Syst. No. 1855) (KALLE & Co., D. R. P. 95600; *C.* 1898 I, 812). Diese Verbindung bildet sich auch durch Einw. von Formaldehydlösung auf die äquimolekulare Menge salzsauren Anilins, gelöst in viel Wasser, und Neutralisation der erhaltenen Reaktionsmasse mit Natronlauge, wobei als Zwischenprodukt Chlormethyl-anilin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2Cl$ (S. 184) entsteht, das sehr leicht Chlorwasserstoff abspaltet (KALLE & Co., D. R. P. 96851; *C.* 1898 II, 159). Überführung von Anilin mit Formaldehyd in einen Anhydroaminobenzylalkohol unter Verwendung von Weinsäure als Kondensationsmittel: ORLOW, Ж. 37, 1272; *C.* 1906 I, 1416. Herstellung einer plastischen Masse durch Einw. von Formaldehyd auf salzsaures Anilin: ALLERS, D. R. P. 168358; *C.* 1906 I, 1387. Oxydation von Anilin mit Permanganat bei Gegenwart von Formaldehyd s. S. 67. Beim Erwärmen von Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) mit Anilin und $95^0/_0$igem Alkohol entsteht Anhydroformaldehydanilin (KOLOTOW, Ж. 17, 237; *B.* 18 Ref., 612). Einw. von Anhydroformaldehydanilin auf Anilin s. S. 111. Versetzt man 20 g Anilin mit so viel einer wäßr. Lösung von schwefliger Säure, daß noch eine schwache Trübung von freiem Anilin vorhanden bleibt, und gibt dann rasch 15,3 g (d. i. die äquimolekulare Menge)

einer 42 prozentigen Formaldehydlösung hinzu, so erhält man eine bei 129—130° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{16}O_3N_2S$ (EIBNER, *A.* **316**, 102, 124). Versetzt man aber Anilin, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natriumdisulfitlösung, gibt dann die äquimolekulare Menge Formaldehydlösung hinzu und erwärmt auf 70°, so erhält man die isomere, bei 168° schmelzende Verbindung $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$ (Syst. No. 1787) (GEIGY & Co., D. R. P. 148760; *C.* **1904** I, 554). Bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen von Formaldehyd-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 578) und Anilin in Wasser entsteht das Natriumsalz $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 184) (EIBNER, *A.* **318**, 126; BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2798). Dieses Salz erhält man auch, und zwar neben dem Natriumsalz der Methylanilin-ω-sulfoxylsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2(SO_2Na)$, beim Erwärmen einer konz. Lösung von Formaldehyd-Hydrosulfit (Hyraldit) (Bd. I, S. 578) mit Anilin (REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B.* **38**, 1078; vgl. BUCHERER, SCHWALBE, *Z. Ang.* **17**, 1450; *B.* **39**, 2822). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlordimethylsulfat (Bd. 1, S. 582) auf 2 Mol.-Gew. Anilin in absol. Äther bei 0° bildet sich das Sulfat des Methylendianilins (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1577). Methylendiacetat (Bd. II, S. 152) gibt mit Anilin in Gegenwart von absol. Äther polymeres Methylenanilin $(C_7H_7N)_x$ (S. 186) neben Acetanilid (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 516). Durch Erhitzen von Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) mit 4 Mol.-Gew. Anilin auf 190° erhält man Anhydroformaldehydanilin (HARTUNG, *J. pr.* [2] **46**, 18). Beim Erhitzen von Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) mit Anilin und β-Naphthol auf 160° bildet sich 1.2-Benzoacridin (Naphthacridin) (Syst. No. 3091) (ULLMANN, D. R. P. 123260; *C.* **1901** II, 568). Erwärmt man äquimolekulare Mengen von Anilin, Formaldehyd und Kaliumcyanid in wäßr.-alkoh. Lösung, so entsteht anilinoessigsaures Kalium (Höchster Farbw., D. R. P. 135332; *Frdl.* **6**, 536; *C.* **1902** II, 1086). Aus äquimolekularen Mengen Anilin, Formaldehydlösung und Blausäure bildet sich Anilinoacetonitril (H. F., D. R. P. 151538; *Frdl.* **7**, 250; *C.* **1904** I, 1308).

Versetzt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in der nötigen Menge Wasser mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd (Bd. I, S. 594), gelöst in 20 Vol. Wasser, so erhält man cis- und trans-α.γ-Dianilino-α-butylen $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1662) (v. MILLER, PLÖCHL, EIBNER, *B.* **27**, 1299; EIBNER, *A.* **318**, 59, 68; vgl. v. MI., PL., ECKSTEIN, *B.* **25**, 2030; v. MILLER, *B.* **25**, 2072). Neben dem cis- und trans-α.γ-Dianilino-α-butylen entsteht eine ölige Verbindung, welche das monomolekulare Äthylidenanilin (S. 188) darstellt (v. MI., PL., ECK., *B.* **25**, 2032; v. MI., PL., EI., *B.* **27**, 1297, 1299). 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd reagiert mit 2 Mol.-Gew. Anilin in wäßr. Lösung bei Eiskühlung unter Bildung von Äthyliden-dianilin (EIBNER, *B.* **30**, 1446; *A.* **328**, 126). Beim Erhitzen von 1 Tl. Anilin mit $1^1/_2$ Tln. Paraldehyd (Syst. No. 2952) in Gegenwart von 2 Tln. Salzsäure im Wasserbade wird 2-Methyl-chinolin (Chinaldin) (Syst. No. 3079) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2465; vgl. *B.* **14**, 2816; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* **1**, 187) neben geringen Mengen Äthylanilin und Tetrahydrochinaldin (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1698) gebildet. Als weiteres Nebenprodukt bei dieser Chinaldinsynthese wurde eine Base $C_{12}H_{13}N$ (Syst. No. 3081) nachgewiesen (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **18**, 3352). Über den Mechanismus der DOEBNER-v. MILLERschen Chinaldinsynthese vgl. BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 422; v. MILLER, *B.* **24**, 1720; **25**, 2072; BISCHLER, *B.* **25**, 2864; BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 673. Läßt man eine unter Kühlung dargestellte wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin und 3 Mol.-Gew. Acetaldehyd oder 1 Mol.-Gew. Paraldehyd mehrere Tage stehen, so bildet sich eine Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$ (S. 133) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 28217; *Frdl.* **1**, 189; G. SCHULTZ, *B.* **18**, 2601; vgl. v. MILLER, *B.* **25**, 2073). Eine Verbindung aus Anilin, Acetaldehyd und schwefliger Säure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3)(SO_3H)$ (S. 187) erhält man bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in überschüssiger gesättigter wäßriger schwefliger Säure (EIBNER, *A.* **318**, 121) sowie beim Mischen einer äther. Acetaldehydlösung mit einer ätherischen Lösung von wasserfreiem Anilinsulfit (S. 117) (H. SCHIFF, *A.* **140**, 127). Als Natriumsalz entsteht die Verbindung beim Zutropfen von Anilin zu einer Lösung der äquimolekularen Menge Acetaldehyd-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 606) (EIBNER, *A.* **318**, 122). Gibt man zu einem Gemisch von Anilin und konz. Blausäure in äther. Lösung die berechnete Menge Acetaldehyd, so entsteht α-Anilino-propionsäurenitril (Syst. No. 1647) (v. MILLER, PLÖCHL, ECKSTEIN, *B.* **25**, 2032). Bei der Einw. von Chloracetaldehyd (Bd. I, S. 610) auf Anilin, gelöst in Äther, erhält man neben anderen Produkten eine chlorfreie — nicht näher untersuchte — Base vom Schmelzpunkt 155° (EIBNER, *A.* **302**, 355). Durch Erhitzen von Chloracetaldehyd mit 2 Gew.-Tln. Anilin am Rückflußkühler, Abdestillieren des entstandenen Wassers und Erhitzen des Rückstandes auf 210—230° gelangt man zum Indol (Syst. No. 3069) (BERLINERBLAU, *M.* **8**, 181; NENCKI, BERLINERBLAU, D. R. P. 40889; *Frdl.* **1**, 150). Führt man Dichloräther $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ (Bd. I, S. 612) durch Schütteln und Kochen mit Wasser in Chloracetaldehyd über und gibt zur erkalteten Lösung eine wäßr. Anilinlösung, so fällt eine amorphe Verbindung vom Schmelzpunkt 86—87° aus, die beim Trocknen im Luftbad in polymeres [β-Chlor-äthyliden]-anilin $[C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2Cl]_x$ vom Schmelzpunkt 135—136° übergeht (BERLINERBLAU, POLIKIER, *M.* **8**, 187; vgl. NE., BER., D. R. P. 40889; *Frdl.* **1**, 150). Arbeitet man bei Ausführung dieser Reaktion in konzentrierterer Lösung und

unter Anwendung von Wärme, so erhält man direkt das polymere [β-Chlor-äthyliden]-anilin vom Schmelzpunkt 135—136° (BER., PO., *M.* **6**, 188). Tropft man 25 g Dichloräther in ein siedendes Gemisch aus 50 g Anilin und dem gleichen Vol. Wasser, kocht noch 1 Stde., destilliert dann Wasser und überschüssiges Anilin ab und erhitzt den Rückstand 4—6 Stdn. auf 210—230°, so erhält man Indol (BER., *M.* **3**, 181; NE., BER., D. R. P. 40889; *Frdl.* **1**, 150). Die Synthese des Indols gelingt auch bei Verwendung von Chloracetal (Bd. I, S. 611), wenn man es mit einem Gemisch von Anilin und salzsaurem Anilin auf höhere Temperatur erhitzt (NE., BER., D. R. P. 40889; *Frdl.* **1**, 150). Tropft man zu einer Mischung von Natriumamid und Äther erst Chloracetal, dann eine äther. Anilinlösung, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad, destilliert den Äther ab und erhitzt schließlich auf 150°, so resultiert Anilinoacetal $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (S. 213) (WOHL, LANGE, *B.* **40**, 4728). Dichloracetaldehyd reagiert mit Anilin unter Bildung von [β.β-Dichlor-äthyliden]-dianilin $CHCl_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$ (EIBNER, *A.* **302**, 358). Läßt man wasserfreies Chloral unter Kühlung auf Anilin einwirken, so bildet sich [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-dianilin $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$ (WALLACH, *B.* **4**, 668; **5**, 251; *A.* **173**, 275; vgl. RÜGHEIMER, *B.* **36**, 1664). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Zusammenbringen wäßr. Lösungen von Chloralhydrat und Anilin sowie durch Zusammenschmelzen von Anilin mit Chloralhydrat auf dem Wasserbade (EIBNER, *A.* **302**, 359). Versetzt man eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Chloral in niedrig siedendem Ligroin mit einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin und läßt die Lösung an der Luft verdunsten, so entsteht — unter Anziehung von Wasser aus der Luft — eine Verbindung von Chloralanilin mit Chloralhydrat $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 + CCl_3 \cdot CH(OH)_2$ (RÜGHEIMER, *B.* **39**, 1663). Gibt man zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in überschüssiger wäßr. schwefliger Säure eine frisch bereitete Lösung von Chloral oder auch Chloral selbst, so entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CCl_3)(SO_3H)$ (EIBNER, *A.* **316**, 104, 130; vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). Fügt man dagegen zu einer Auflösung von Anilin in viel überschüssiger schwefliger Säure eine wäßr. Lösung von krystallisiertem Chloralhydrat, so erhält man die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CCl_3)(SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (EIBNER, *A.* **316**, 104, 131). Ebendiese Verbindung entsteht auch aus Chloralnatriumdisulfit und Anilin in wäßr. Lösung bei gelindem Erwärmen (EIBNER, *A.* **313**, 132). Trägt man in eine auf 90—100° erhitzte Mischung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, 5 Mol.-Gew. Anilin und Wasser allmählich 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat ein, so erhält man Isonitrosoacet-[N.N'-diphenyl-amidin] $HO \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652) (GEIGY & Co., D. R. P. 113848; *C.* **1900** II, 927). Versetzt man eine eben saure Lösung von Nitroacetaldoxim (Bd. I, S. 627) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Anilin, so bildet sich neben Hydroxylamin [β-Nitro-äthyliden]-anilin (MEISTER, *B.* **40**, 3447).

Gibt man zu einer Lösung von Anilin in überschüssigem Äther die äquimolekulare Menge Propionaldehyd unter Kühlung, so enthält die Lösung das ölige — nicht analysierte — Propylidenanilin (v. MILLER, PLÖCHL, SENDER, *B.* **25**, 2035). Tropft man zu einer Lösung von 1 Tl. Anilin in 2 Tln. Alkohol die äquimolekulare Menge Propionaldehyd und läßt die Mischung 2—3 Tage stehen, so bildet sich die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1662) (v. MI., PL., SE., *B.* **25**, 2033; vgl. EIBNER, ASMANN, *A.* **326**, 211, 221). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd auf 2 Mol.-Gew. in Wasser gelösten Anilins entsteht Propyliden-dianilin (S. 189) (EIBNER, *A.* **323**, 127). Bei der Kondensation von Anilin mit 2 Mol.-Gew. Propionaldehyd mittels konz. Salzsäure bildet sich als Hauptprodukt 3-Methyl-2-äthyl-chinolin (Syst. No. 3081) neben Propylanilin und etwas 3-Methyl-2-äthyl-chinolintetrahydrid-(1.2.3.4) (DOEBNER, v. MILLER, KUGLER, *B.* **17**, 1714, 1717). Verbindungen aus Anilin, Propionaldehyd und schwefliger Säure s. S. 188. Beim Erhitzen von Anilin mit Propionaldehyd, Methylal und konz. Salzsäure resultiert neben 3-Methyl-2-äthyl-chinolin 3-Methylchinolin (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1916). Bei der Kondensation von Anilin mit einem Gemisch von Propionaldehyd und Acetaldehyd mittels konz. Salzsäure entsteht 2.3-Dimethylchinolin; wahrscheinlich bilden sich auch Chinaldin und 3-Methyl-2-äthyl-chinolin bei dieser Reaktion (ROHDE, *B.* **20**, 1914; **22**, 269). Läßt man auf das Dikaliumsalz des α.β.β-Trinitropropionaldehyds 2 Mol.-Gew. Anilinacetat in wäßr. Lösung einwirken, so erhält man das Anilinsalz des α.β.β-Trinitro-propionaldehyd-anils; mit 3 Mol.-Gew. Anilin bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure bildet sich Nitromalondialdehyd-monoanil bezw. α-Nitro-β-anilinoacrolein (S. 203) neben Benzoldiazoniumchlorid (TORREY, BLACK, *Am.* **24**, 456, 458). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Anilin und Aceton (Bd. I, S. 635) nach Zusatz von Phosphorpentoxyd längere Zeit im Druckrohr auf 180°, so erhält man Isopropylidenanilin (ENGLER, HEINE, *B.* **6**, 642). Isopropylidenanilin entsteht auch bei mehrtägigem Erhitzen von Aceton mit salzsaurem Anilin im Druckrohr auf 180° (PAULY, *A.* **187**, 222); daneben bilden sich außer Methan 2.4-Dimethyl-chinolin und andere Basen (ENGLER, RIEHM, *B.* **18**, 2245; RIEHM, *A.* **238**, 410). 2.4-Dimethyl-chinolin resultiert auch beim Erwärmen von Anilin und Aceton mit konz. Salzsäure (BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 395; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 32961; *Frdl.* **1**, 191). Aus Anilin, Aceton und schwefliger Säure erhält man die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2(SO_3H)$ (BOESSNECK, *B.* **21**, 1907; vgl. H. SCHIFF, *A.* **144**, 47; **210**, 129; KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). Aceton-diäthylacetal (Bd. I, S. 648) liefert beim Kochen mit Anilin

Isopropylidenanilin (CLAISEN, *B.* **29**, 2932). Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit acetonhaltigem Methylalkohol auf 300° im Autoklaven entsteht außer den Methylderivaten des Anilins (S. 135, 141) als Nebenprodukt Dimethyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(CH_3)_2$ (A. W. HOFMANN, MARTIUS, *B.* **6**, 346; vgl. DOEBNER, *B.* **12**, 810, 813). Sättigt man ein Gemisch äquimolekularer Mengen Aceton und Methylal (oder Formaldehyd) mit Chlorwasserstoff und erhitzt das Produkt mit 1 Mol.-Gew. Anilin und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade, so erhält man 4-Methyl-chinolin; in ähnlicher Weise entsteht bei Verwendung eines Gemisches von Aceton und Paraldehyd 2.4-Dimethyl-chinolin (BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 401, 418; Höchster Farbw., D. R. P. 35133; *Frdl.* **1**, 192). Erhitzt man Chloraceton (Bd. I, S. 653) mit Anilin auf 210—220°, so erhält man 2-Methyl-indol (Methylketol) (Syst. No. 3070) (NENCKI, BERLINERBLAU, D. R. P. 40889; *Frdl.* **1**, 150). Bei der Einw. von Chloraceton oder von Bromaceton auf Anilin bei Wasserbadtemperatur oder in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Anilinoaceton (?) $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (?) (S. 213) (RICHARD, *C. r.* **145**, 130). Pentachloraceton reagiert mit Anilin unter Bildung von Chloroform und Dichloracetanilid $CHCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 192; FRITSCH, *A.* **279**, 318). Analog liefert Hexachloraceton Chloroform und Trichloracetanilid $CCl_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 204). Beim Erwärmen gleicher Teile Nitroaceton und Anilin in 50%iger Essigsäure entsteht das Anil des Nitroacetons (HARRIES, *A.* **319**, 254). Beim Erwärmen von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. n-Butyraldehyd mit 1 Mol.-Gew. Anilin und konz. Salzsäure bilden sich 3-Äthyl-2-propyl-chinolin und Butylanilin sowie eine andere, nicht näher untersuchte Base (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1718; KAHN, *B.* **18**, 3361, 3365). Bei der Einw. von Isobutyraldehyd auf Anilin entstehen Isobutylidendianilin und Isobutylidenanilin (FRIEDJUNG, MOSSLER, *M.* **22**, 469, 470; vgl. v. MILLER, PLÖCHL, LETTENMAYER, *B.* **25**, 2039). Aus Isobutyraldehyd und Anilin erhält man bei Behandlung mit Salzsäure eine gelblichweiße amorphe Verbindung, die bei der Destillation mit Zinkchlorid eine Base $C_{14}H_{17}N$ (S. 133) liefert (KAHN, *B.* **18**, 3372; v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1939). Sättigt man ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Methylal mit Chlorwasserstoff und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Anilin und konz. Salzsäure, dann resultiert eine amorphe Base, die beim Erhitzen mit Zinkchlorid eine Base $C_{11}H_{11}N$ (S. 133) neben anderen Produkten liefert (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1935). Sättigt man ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd mit Chlorwasserstoff und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Anilin und konz. Salzsäure, so entsteht 2-Isopropyl-chinolin (Syst. No. 3081) (v. MILLER, *B.* **20**, 1909). Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton (Bd. I, S. 669) oder Methyl-[α-brom-äthyl]-keton (Bd. I, S. 670) liefern beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbade 2.3-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071) (VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 826; RICHARD, *C. r.* **145**, 131). Anilin gibt mit Methyl-[γ-brom-propyl]-keton (Bd. I, S. 678) bromwasserstoffsaures 1-Phenyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolin (Syst. No. 3047), das durch Behandlung mit Kalilauge in Methyl-[γ-anilino-propyl]-keton übergeht (MARKWALDER, *J. pr.* [2] **75**, 342). Erwärmt man Äthyl-[β-chlor-äthyl]-keton (Bd. I, S. 680) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Gegenwart von Wasser auf dem Wasserbade, so erhält man Äthyl-[β-anilino-äthyl]-keton; bei Ausschluß von Wasser (in Gegenwart von absol. Alkohol) verläuft die Einw. von Äthyl-[β-chlor-äthyl]-keton auf Anilin, die zweckmäßig unter Zusatz von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin erfolgt, unter Bildung von 4-Äthyl-chinolin (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 93, 94; *Bl.* [4] **3**, 659, 662, 667). H. SCHIFF (*A. Spl.* **3**, 350) erhielt bei der Einw. von Isovaleraldehyd auf Anilin das ölige Isoamyliden-anilin. Läßt man Isovaleraldehyd in die äquimolekulare Menge Anilin tropfen, so entsteht das dimere Isoamyliden-anilin $C_4H_9\cdot HC{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}CH\cdot C_4H_9$ (Syst. No. 3460) (LIPPMANN, STRECKER, *B.* **12**, 74; vgl. v. MILLER, PLÖCHL, EIBNER, *B.* **25**, 2042; EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3663; EIBNER, *A.* **328**, 128). Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Anilin und konz. Salzsäure bildet sich 3-Isopropyl-2-isobutyl-chinolin (DOEBNER, v. MILLER, SPADY, *B.* **17**, 1718; SPADY, *B.* **18**, 3373; vgl. v. MILLER, *B.* **24**, 1726), neben Isoamylanilin (SPADY, *B.* **18**, 3376). Beim Erhitzen von 20 g Isovaleraldehyd mit 30 g Anilinformiat und 15 ccm Ameisensäure (D: 1,2) auf 70—100° und schließlich auf 105—110° erhält man neben etwas Formanilid Diisoamylanilin (WALLACH, *A.* **343**, 69). Verbindungen aus Anilin, Isovaleraldehyd und schwefliger Säure s. S. 190. Methyl-[δ-brom-butyl]-keton (Bd. I, S. 689) reagiert mit der äquimolekularen Menge Anilin unter Bildung von bromwasserstoffsaurem 1-Phenyl-2-methyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6) (Syst. No. 3047), das mit Kalilauge Methyl-[δ-anilino-butyl]-keton liefert (LIPP, *A.* **289**, 234, 237). Bei der Einw. von Önanthol (Bd. I, S. 695) auf Anilin erhielt H. SCHIFF (*A. Spl.* **3**, 351) Önanthyliden-anilin. LEEDS (*B.* **16**, 287) erhielt durch Einw. von Önanthol auf Anilin und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Eisessig Önanthol-anilin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Beim Erwärmen von Anilin mit Önanthol und konz. Salzsäure bildet sich 3-n-Amyl-2-hexyl-chinolin, neben 3-n-Amyl-2-hexyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1719). Verbindungen von Anilin mit Önanthol und schwefliger Säure s. S. 190, 191.

Erhitzt man Anilin mit Kupferchlorür und Kohlenoxyd unter Druck, so erhält man Carbanilid (JOUVE, *C. r.* **128**, 115). Bei der Einw. von Knallquecksilber (Bd. I, S. 722) auf Anilin in Alkohol erhält man unter Abscheidung von Quecksilber Phenylharnstoff und N.N'-Diphenyl-guanidin, letzteres in Form einer Quecksilberverbindung (STEINER, *B.* **8**, 518; vgl. *B.* **7**, 1244). Keten (Bd. I, S. 724) reagiert mit Anilin unter Bildung von Acetanilid (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **41**, 595). Über die Einw. von Acrolein auf Anilin vgl.: H. SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 358; KOENIGS, *B.* **13**, 911; MANN, *Soc.* **121** [1922], 2178. Anilin liefert mit Äthylvinyl-keton bei ca. 45° Äthyl-[β-anilino-äthyl]-keton (S. 214) (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 659). Beim Erwärmen von Tiglinaldehyd mit Anilinhydrochlorid und konz. Salzsäure bildet sich neben anderen Basen 2.3-Dimethyl-chinolin (Syst. No. 3080) (ROHDE, *B.* **20**, 1912; **22**, 267). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Mesityloxyd und salzsaures Anilin im Druckrohr auf 130°, so entsteht 2.4-Dimethyl-chinolin (ENGLER, RIEHM, *B.* **18**, 2246; RIEHM, *A.* **236**, 7; vgl. BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 48; **33**, 396). Propiolaldehyd vereinigt sich mit Anilin unter Kühlung zu [α-Oxy-propargyl]-anilin $HC\colon C\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (CLAISEN, *B.* **36**, 3667). Beim Kochen von Propiolaldehyd-diäthylacetal mit 2 Mol.-Gew. salzsauren Anilins in wäßr. Alkohol entsteht Malondialdehyd-dianil (S. 202) (CLAISEN, *B.* **36**, 3667).

Beim Vermischen von Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) mit Anilin entsteht schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen Benzalanilin (LAURENT, GERHARDT, *J.* **1850**, 488; H. SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 353; CECH, *B.* **11**, 248). Benzaldehyd vereinigt sich mit salzsaurem Anilin bei Gegenwart von konz. Salzsäure zu salzsaurem Benzaldehyd-anilin $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl$ (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 988; vgl. ELBERS, *A.* **227**, 358). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Anilin und rauchender Salzsäure bildet sich 4.4'-Diamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (MAZZARA, *G.* **15**, 51; PAUL, *Z. Ang.* **10**, 20). Ebendieses entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd, Anilin und salzsaurem Anilin auf 110—120° (C. ULLMANN, *J. pr.* [2] **36**, 249; vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 2860) sowie beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. schwefelsaurem Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbade (O. FISCHER, *B.* **15**, 676). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin mit 3 Mol.-Gew. Benzaldehyd und Zinkchlorid erst im Wasserbade, dann nach Zusatz von etwas Wasser auf 110—120° erhält man die Dibenzalverbindung des 4.4'-Diamino-triphenylmethans, die beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Benzaldehyd und 4.4'-Diamino-triphenylmethan zerfällt (O. FISCHER, *A.* **206**, 147). Über eine Verbindung aus salzsaurem Anilin, Benzaldehyd und $SnCl_4$ vgl. ELBERS, *A.* **227**, 358. Verbindungen aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure s. S. 193, 194. Verbindungen aus Anilin und „Benzaldehydalkylthionaminsäuren" s. Bd. VII, S. 212. Das Hydrochlorid des Benzaldehydimids (Bd. VII, S. 212) setzt sich mit Anilin unter Bildung von Benzalanilin um (BUSCH, *B.* **29**, 2147). Auch beim Erwärmen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit Anilin bildet sich Benzalanilin (LACHOWICZ, *M.* **9**, 696). Benzaldehyd gibt mit Kaliumcyanid

I. $C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CH(C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5 \\ O\text{———}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CH(C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5 \\ O\text{———}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

und salzsaurem Anilin in Alkohol (CECH, *B.* **11**, 246), Benzol (BUCHERER, D. R. P. 157710; *C.* **1905** I, 415) oder Äther (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 992) α-Anilino-phenylessigsäure-nitril $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1905). Anilin kondensiert sich mit Benzaldehyd und α-Naphthol in Alkohol zum Triphenyl-naphthometoxazin-dihydrid der Formel I (Syst. No. 4205) (BETTI, *G.* **31** II, 211), mit Benzaldehyd und β-Naphthol zum Triphenyl-naphthometoxazin-dihydrid der Formel II (BETTI, *G.* **30** II, 314; vgl. BET., *G.* **31** I, 377, 381). Anilin liefert mit Benzaldehyd und Aceton in Alkohol N.α.α'-Triphenyl-γ-piperidon (vgl. MAYER, *Bl.* [3] **31**, 953) und γ-Oxo-ε-anilino-α.ε-diphenyl-α-amylen $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH\colon CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (PETRENKO-KRITSCHENKO, MALACHOW, *B.* **42**, 3694). Bei ca. 3-stdg. Erhitzen von 10 g Benzaldehyd mit 15 g Anilinformiat und 10 ccm Ameisensäure (D: 1,2) auf 120—125° erhält man neben Benzalanilin und Formanilid Benzylanilin, bei höherer Temperatur statt des Benzylanilins dessen Formylverbindung (WALLACH, *A.* **343**, 71). Anilin gibt mit Acetophenon (Bd. VII, S. 271) bei 250—260° eine Verbindung $C_{22}H_{19}N$ (S. 133) (HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 423; vgl. REDDELIEN, *B.* **46** [1913], 2712). Sättigt man ein äquimolekulares Gemisch von Acetophenon und Acetaldehyd (angewandt in Form von Paraldehyd) mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und erwärmt das Reaktionsprodukt mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in der doppelten Menge konz. Salzsäure, so erhält man neben anderen Produkten 2-Methyl-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 420). Durch Kochen von Acetophenon-dialkylacetalen mit Anilin erhält man Acetophenon-anil (CLAISEN, *B.* **29**, 2932). ω-Brom-acetophenon reagiert mit Anilin in der Kälte unter Bildung von Phenacyl-anilin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (MÖHLAU, *B.* **14**, 172; **15**, 2467;

BISCHLER, *B.* **25**, 2865), in der Hitze unter Bildung von 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) (MÖHLAU, *B.* **14**, 173; **15**, 2481; vgl. E. FISCHER, SCHMITT, *B.* **21**, 1071, 1076). Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) gibt beim Erwärmen mit Anilin Zimtaldehyd-anil (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 1665). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Anilin und rauchender Salzsäure auf 200° bis 220° im Druckrohr entsteht 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1665) neben dessen Chloräthylat (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1199). Auch beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Anilin und Schwefelsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Nitrobenzol, Pikrinsäure oder Arsensäure, bildet sich 2-Phenyl-chinolin (GRIMAUX, *C. r.* **99**, 584; *J.* **1993**, 1326; MURMANN, *M.* **13**, 59; **25**, 621). Beim Zutropfen von Anilin zu auf 240—250° erhitztem Benzophenon (Bd. VII, S. 410) (GRAEBE, *B.* **32**, 1680), beim Kochen von Benzophenon mit Anilin und geschmolzenem Natriumsulfat (NÄGELI, *Bl.* [3] **21**, 785), beim Erhitzen von Benzophenon mit Anilin und Zinkchlorid auf 160° (REDDELIEN, *B.* **42**, 4760) erhält man Benzophenon-anil. Erhitzt man gleiche Mengen 6-Chlor-3-nitro-benzophenon, Anilin und Kaliumcarbonat zum Sieden, so entsteht 5-Nitro-2-anilino-benzophenon; kocht man 6-Chlor-3-nitro-benzophenon ohne Zusatz von K_2CO_3, so erhält man 2-Nitro-9-phenyl-acridin (ULLMANN, ERNST, *B.* **39**, 299, 300). Beim Stehen äquimolekularer Mengen Chalkon (Bd. VII, S. 478) und Anilin in alkoh. Lösung entsteht β-Anilino-β-phenyl-propiophenon (Syst. No. 1873) (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 352). Dibenzalaceton (Bd. VII, S. 500) vereinigt sich mit Anilin beim Stehen in der Kälte (BERTINI, *G.* **29** II, 24) oder beim Kochen in alkoh. Lösung (FROMM, MC KEE, *B.* **41**, 3656) zu γ-Oxo-ε-anilino-α.ε-diphenyl-α-amylen.

Einw. von Anilin auf Glyoxal: H. SCHIFF, *A.* **140**, 124; *B.* **11**, 831. Bei langem Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals (Bd. I, S. 761) in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad entstehen Anilinoessigsäureanilid und wenig Anilinoessigsäure (HINSBERG, *B.* **41**, 1369). Das Kaliumsalz der Acetaldehyddisulfonsäure (Bd. I, S. 761) reagiert mit der äquimolekularen Menge Anilin unter Bildung des Anils $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(SO_3K)_2 + 2H_2O$ (DELÉPINE, *C. r.* **133**, 876; *Bl.* [3] **27**, 10). Isonitrosoaceton (Bd. I, S. 763) liefert mit Anilin in alkoh. Lösung das Anil $CH_3 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot OH$ (HOLLEMAN, *R.* **10**, 223). Aus Chlormalondialdehyd und salzsaurem Anilin läßt sich je nach den Bedingungen das Monoanil und das Dianil des Chlormalondialdehyds herstellen (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4644). Aus dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds entsteht durch Einw. von salzsaurem Anilin Nitromalondialdehyd-monoanil, durch Einw. von freiem Anilin Nitromalondialdehyd-dianil (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 99, 100). Diacetyl liefert mit 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung beim Erwärmen das Dianil des Diacetyls (v. PECHMANN, *B.* **21**, 1415). Durch Einw. von Anilin auf die äquimolekulare Menge Acetylaceton erhält man Acetylaceton-monoanil, das bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure in 2.4-Dimethyl-chinolin übergeht (COMBES, *Bl.* [2] **49**, 89; KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1325). Versetzt man eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin in überschüssiger verd. Essigsäure mit 1 Mol.-Gew. des Natriumsalzes vom Chlorglutacondialdehyd (Bd. I, S. 803), so entsteht das Dianil dieses Aldehyds (S. 205) (INCE, *B.* **23**, 1479; vgl. DIECKMANN, *B.* **35**, 3205; **39**, 1651; ZINCKE, *A.* **339**, 197). Cyclobutandion-(1.3) (Bd. VII, S. 552) reagiert mit Anilin unter Bildung von Acetessigsäureanilid (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **93**, 948). Cyclopentandion-(1.2) liefert mit Anilin in wäßr.-alkoh. Lösung ein Monoanil (DIECKMANN, *B.* **30**, 1472). Beim Erwärmen von 3-Chlor-cyclopentandion-(1.2) mit Anilin in Eisessig entsteht 3-Anilino-cyclopentandion-(1.2)-anil-(2) (bezw. desmotrope Formen) (Syst. No. 1874) (DIECKMANN, *B.* **35**, 3215). Beim Erwärmen von Benzochinon-(1.2) (o-Chinon) (Bd. VII, 600) mit überschüssigem Anilin in Chloroformlösung entsteht 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil (Syst. No. 1874) (JACKSON, KOCH, *B.* **31**, 1459; *Am.* **26**, 33). Benzochinon-(1.4) (Chinon) (Bd. VII, S. 609) liefert beim Kochen mit Anilin in Alkohol 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) (2.5-Dianilino-chinon) (Syst. No. 1874), neben Hydrochinon (A. W. HOFMANN, *J.* **1863**, 415; KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 179) und einer braunroten, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslichen Verbindung (KNAPP, SCHULTZ). Erwärmt man Chinon kurze Zeit mit ca. 2 Tln. Anilin in 20 Tln. Eisessig, so erhält man 2.5-Dianilino-chinon und dessen Monoanil (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **19**, 787). Chinondichlordiimid (Bd. VII, S. 621) reagiert mit 6 Mol.-Gew. Anilin bei längerem Stehen unter Bildung von 2.5-Dianilino-chinon-dianil (Azophenin) (SCHAPOSCHNIKOW, *C.* **1907** II, 1504). Chinonoxim (p-Nitroso-phenol) (Bd. VII, S. 622) gibt beim Erwärmen mit der 3-fachen Menge essigsaurem Anilin auf dem Wasserbade p-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) und Azophenin (KIMICH, *B.* **8**, 1027). Azophenin bildet sich in größerer Menge neben p-Amino-azobenzol, p-Phenylendiamin und anderen Produkten, wenn man Chinonoxim mit salzsaurem Anilin 24 Stdn. auf 100° erwärmt (WITT, THOMAS, *Soc.* **43**, 115). Auch bei mehrstündigem Erwärmen von p-Chinon-imid-oxim (p-Nitroso-anilin) (Bd. VII, S. 625) mit 5 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 80—100° erhält man reichlich Azophenin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 686). o-Phthalaldehyd (Bd. VII, S. 674) liefert in äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Anilin Phenylphthalimidin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>N \cdot C_6H_5$, mit 2 Mol.-Gew. Anilin das Anil des Phenylphthalimidins (Syst. No. 3183) (THIELE, SCHNEIDER, *A.* **369**, 297). Anilin gibt mit Acetylbenzoyl und Benzaldehyd

in Alkohol auf dem Wasserbade die Verbindung $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$ (S. 227) (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4284). Das Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds setzt sich in wäßr. Lösung mit einem Anilinsalz unter Bildung des Monoanils $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ (S. 208) um (CLAISEN, L. FISCHER, *B.* **20**, 2192). Beim Erhitzen von Benzoylaceton mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 150° oder beim Kochen der Komponenten in Eisessig entsteht das Monoanil $C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 208) (BEYER, *B.* **20**, 1770; BEYER, CLAISEN, *B.* **20**, 2180), das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in 2-Methyl-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) übergeht (BEYER, *B.* **20**, 1771; vgl. **24**, 1666). β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) gibt mit ca. $1^1/_2$ Tln. Anilin in alkoh. Lösung 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (S. 223) (ZINCKE, *B.* **14**, 1494; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 75; vgl. KEHRMANN, *B.* **31**, 978). Kocht man β-Naphthochinon mit überschüssigem Anilin in alkoh. Lösung, so entsteht neben dieser Verbindung als Hauptprodukt 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (ZINCKE, *B.* **15**, 481; vgl. *B.* **14**, 1494 Anm. 2, 1900 Anm. 3). Beim Verschmelzen von β-Naphthochinon mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). Durch Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(1) mit der $1^1/_2$—2-fachen Menge Anilin in alkoh. Lösung erhält man 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 242). Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(2) liefert bei der Behandlung mit Anilin 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (FR., R., *B.* **27**, 243). Durch Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (α-Nitroso-β-naphthol) (Bd. VII, S. 712) mit Anilin und Eisessig erhält man 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (BRÖMME, *B.* **21**, 393). Dieselbe Verbindung resultiert beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (β-Nitroso-α-naphthol) (Bd. VII, S. 715) mit Anilin und Eisessig (BRÖMME, *B.* **21**, 392, 393). Beim Verschmelzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) oder Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht Phenylrosindulin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (α-Nitroso-β-naphthylamin) (Bd. VII, S. 717) mit Anilin und Eisessig erhält man 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (BRÖMME, *B.* **21**, 393). Beim Erhitzen von α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) mit überschüssigem Anilin in alkoh. Lösung bildet sich 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874), neben 1.4-Dioxy-naphthalin (ZINCKE, *B.* **12**, 1645; PLIMPTON, *Soc.* **37**, 635). Beim Verschmelzen von α-Naphthochinon mit Anilin und salzsaurem Anilin erhält man Phenylrosindulin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). Naphthochinon-(1.4)-monochlorimid (Bd. VII, S. 726) reagiert mit Anilin unter Bildung von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 243). Bei der Einw. von Naphthochinon-(1.4)-monoxim (α-Nitroso-α-naphthol) (Bd. VII, S. 727) auf Anilin in siedendem Eisessig entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (BRÖMME, *B.* **21**, 393). Beim Erhitzen von salzsaurem Naphthochinon-(1.4)-äthylimid-oxim (4-Nitroso-1-äthylamino-naphthalin) (Bd. VII, S. 728) mit Anilin und Eisessig entsteht Phenylrosindulin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 2621) neben 1.2.4-Trianilino-naphthalin und 1.2.3.4-Tetraanilino-naphthalin (O. FISCHER, HEPP, *A.* **259**, 249). Durch Erhitzen von Benzil mit Anilin im Druckrohr auf 150—160° (BILTZ, *A.* **368**, 224) oder 200° (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 23; SIEGFRIED, *B.* **25**, 2600) erhält man Benzilmonoanil. Bei längerem Erhitzen von Benzil mit Anilin auf 220° im Druckrohr entsteht Benzanilid (SIE., *B.* **25**, 2600). Benzildianil bildet sich, wenn man Benzil mit Anilin unter Zusatz von Phosphorpentoxyd im Druckrohr auf 200° erhitzt (SIEGFRIED, *B.* **25**, 2601). Die Einw. von α- und β-Benzilmonoxim auf Anilin s. Bd. VII, S. 757, 759. Additionelle Verbindung von β-Benzildioxim mit Anilin s. S. 115. 3.5.3'.5'-Tetrachlor-stilbenchinon vereinigt sich mit Anilin in der Kälte zu 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-$\alpha.\alpha'$-dianilino-dibenzyl (Syst. No. 1869); durch Erhitzen mit Anilin wird Tetrachlorstilbenchinon in 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben (Bd. VI, S. 1024) übergeführt (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 63). Löst man Anthrachinon-(1.2) (Bd. VII, S. 780) in überschüssigem Anilin in der Kälte und setzt die Mischung der Einw. der Luft aus, so erhält man als Hauptprodukt 2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) (S. 226) neben 2-Anilino-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874); letztere Verbindung entsteht ausschließlich, wenn man die Komponenten längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt (LAGODZINSKI, *A.* **344**, 78, 84, 89). Das gewöhnliche Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) gibt beim Erhitzen mit Anilin unter Zusatz von Borsäure und Zinnchlorür das Mono- und das Dianil (S. 211) (BAYER & Co., D. R. P. 148079; *C.* **1904** I, 411). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) erhält man beim Kochen mit überschüssigem Anilin 1.5-Dianilino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 106227; *Frdl.* **5**, 308; vgl. KAUFLER, *C.* **1903** I, 721). Erwärmt man 1.8-Dinitro-anthrachinon mit überschüssigem Anilin auf 130°, bis alles Dinitroanthrachinon gelöst ist, so entsteht 8-Nitro-1-anilino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *Frdl.* **9**, 300; *C.* **1901** II, 1373). Die beiden stereo-

isomeren Formen des α.β-Dibenzoyl-äthylens geben beim Erwärmen mit Anilin α-Anilino-α.β-dibenzoyl-äthan (Syst. No. 1874) (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3799). ω-Desyl-acetophenon (Bd. VII, S. 830) reagiert mit Anilin beim Kochen in Eisessiglösung unter Bildung von 1.2.3.5-Tetraphenyl-pyrrol (Syst. No. 3093) (SMITH, *Soc.* **57**, 646).

Pentantrion (Bd. I, S. 806) gibt mit Anilin in verd. Essigsäure das Dianil-(2.4) (S. 212) (SACHS, BARSCHALL, *B.* **34**, 3053). Diacetyl-benzoyl-methan (Bd. VII, S. 865) spaltet sich bei kurzem Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Anilin unter Bildung von Acetanilid und Benzoylaceton (CLAISEN, *A.* **261**, 99). Bei der Einw. von Anilin auf Diphenyltriketon in Alkohol bilden sich das Monoanil und das Dianil des Diphenyltriketonmonohydrats (S. 213) (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3386, 3387, 3828). 1.3-Diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5) liefert mit 1 Mol.-Gew. Anilin in essigsaurer Lösung das Anil-(4) (S. 213) (CLAISEN, EWAN, *A.* **264**, 259, 293). 1.2.3.4-Tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (F: 135°) (Bd. VII, 890) liefert bei der Einw. von Anilin 2-Oxy-3-anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1878) (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 22).

Durch Behandlung von Aldol (Bd. I, S. 824) mit der äquimolekularen Menge Anilin in äther. Lösung erhält man Aldol-anil $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (S. 213) (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* **27**, 1292). Beim Erwärmen von Aldol mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade entsteht trans-α.γ-Dianilino-α-butylen $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (F: 126°) (Syst. No. 1662) (EIBNER, *A.* **316**, 87). Beim Erwärmen von Aldol mit Anilin und Salzsäure bildet sich Chinaldin in guter Ausbeute (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2465). Aus Anilin, Aldol und Blausäure in äther. Lösung bildet sich γ-Oxy-α-anilino-valeronitril (Syst. No. 1648) (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* **27**, 1293). Schüttelt man äquimolekulare Mengen Isobutyraldol (Bd. I, S. 841) und Anilin mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung, so entstehen Isobutylidandianilin und das Anil des Isobutyraldols $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ (FRIEDJUNG, MOSSLER, *M.* **22**, 461, 464). Bei der Einw. von Anilin auf 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinol (Bd. VIII, S. 18) in Benzol bildet sich 2.3.5-Trichlor-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6)-anil-(6) (Formel I) bezw. 2.5.6-Trichlor-3-anilino-4-methyl-chinol[1]) (Formel II) (S. 221) (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **326**, 302). Weitere Umsetzungen von Chinolen

$$\text{I.}\quad OC{<}\begin{matrix}CHCl\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\\ CCl{=\!=\!=\!=\!=}CCl\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix}\qquad\qquad \text{II.}\quad OC{<}\begin{matrix}CCl:C(NH\cdot C_6H_5)\\ CCl{=\!=\!=\!=\!=}CCl\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix}$$

mit Anilin s. Bd. VIII, S. 19, 20. Beim Erwärmen von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) mit Anilin entsteht Salicylal-anilin (S. 217) (SCHISCHKOW, *A.* **104**, 373; vgl. H. SCHIFF, *A.* **150**, 194). Bei Gegenwart von Salzsäure kondensiert sich Salicylaldehyd mit der äquimolekularen Menge Anilin zu dem salzsauren Salz des [2.α-Dioxy-benzyl]-anilins (S. 216) (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 990). Bei längerem Erhitzen von Salicylaldehyd mit der äquimolekularen Menge Anilinsulfat unter Zusatz von Zinkchlorid auf 110—120° erhält man 2-Oxy-4'.4''-diamino-triphenylmethan (Syst. No. 1864) (RENOUF, *B.* **16**, 1307). Über Verbindungen aus Salicylaldehyd, Anilin und schwefliger Säure s. S. 216. Beim Erhitzen von Benzoin mit Anilin auf 200° (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 2), aber auch schon auf Wasserbadtemperatur (LACHOWICZ, *M.* **14**, 280) entsteht ms-Anilino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) (vgl. JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2639; *Soc.* **65**, 890). Beim Kochen von Benzoin mit überschüssigem Anilin und etwas Zinkchlorid (JA., MU., *B.* **26**, 2638; *Soc.* **65**, 892) oder mit Anilin und salzsaurem Anilin (JA., MU., *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 892; vgl. LA., *M.* **14**, 281; **15**, 402) erhält man 2.3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) reagiert beim Kochen mit essigsaurem Anilin und Eisessig unter Bildung von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (LIEBERMANN, *B.* **14**, 1666; LIE., JACOBSON, *A.* **211**, 82). Beim Verschmelzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit Anilin und salzsaurem Anilin bildet sich Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). Einw. von 3-Halogen-2-oxy-naphthochinon-(1.4) auf Anilin s. Bd. VIII, S. 305—307. Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 2.2'-Dioxybenzophenon mit der gleichen Menge Anilin bis auf ca. 200° erhält man Xanthonanil (Syst. No. 2467) (GRAEBE, RÖDER, *B.* **32**, 1689). Beim Erhitzen von 1.3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 344) mit Anilin und Natriumacetat auf 130° erhält man das Oxazindarivat nebenstehender Formel (Syst. No. 4298) (BAYER & Co., D. R. P. 153517; *C.* **1904** II, 752). Aurin (Bd. VIII, S. 361) reagiert beim Erhitzen mit Anilin (vermischt mit etwas Eisessig) unter Bildung von N.N'.N''-Triphenyl-pararosanilin (DALE, SCHORLEMMER, *A.* **166**, 294; **166**, 91; vgl. E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 302; ERHART, *Ar.* **211**, 503; *J.* **1877**, 1233).

Beim Erhitzen von 2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 377) mit Anilin wird 2.5-Dianilino-chinon gebildet (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **22**, 1655). 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon reagiert beim Kochen mit Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung von 3-Chlor-2.5-dianilino-chinon;

[1]) Bezifferung von Chinol in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 16.

beim Kochen mit Anilin und Eisessig erhält man 3-Chlor-2-oxy-5-anilino-chinon-anil-(1) (Kehrmann, *B.* **23**, 899; vgl. Ke., Idzkowska, *B.* **32**, 1070). 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-chinon (Chloranilsäure-diäthyläther) gibt beim Kochen mit Anilin in alkoh. Lösung 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-chinon (Ke., *J. pr.* [2] **40**, 371). Durch Kochen von 3-Nitro-2.5-dioxy-chinon (als Anilinsalz) mit Anilin erhält man als Hauptprodukt 3-Nitro-2-oxy-5-anilino-chinon-anil-(1) und wenig 3-Nitro-2.5-dianilino-chinon (Ke., Idzkowska, *B.* **32**, 1071). 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon liefert beim Kochen mit Anilin 5-Chlor-2-äthoxy-3.6-dianilino-chinon (Ke., *J. pr.* [2] **40**, 371; **43**, 261). Beim Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit Anilin und Eisessig auf 120° bis 125° entsteht 1-Oxy-4-anilino-oxanthranol (Leukochinizarinmonoanilid) (Syst. No. 1878) (Bayer & Co., D. R. P. 93223; *Frdl.* **4**, 320). Bei Luftzutritt entsteht bei dieser Reaktion direkt 1-Oxy-4-anilino-anthrachinon (Grandmougin, *J. pr.* [2] **76**, 140; *Rev. gén. des Matières colorantes* **12**, 37; *C.* **1908** I, 2178). Beim Erhitzen von Leukochinizarin mit Anilin und Eisessig unter Zusatz von wasserfreier Borsäure auf 120—125° entsteht 1.4-Dianilino-anthrachinon (Gr., *J. pr.* [2] **76**, 140). Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (4.8-Dinitro-anthrarufin-dimethyläther) (Bd. VIII, S. 456) mit Anilin und Borsäure auf 160—170° bildet sich 1.4.5.8-Tetraanilino-anthrachinon (Bayer & Co., D. R. P. 205881; *Frdl.* **9**, 716; *C.* **1909** I, 881). 1.8-Diphenoxy-anthrachinon (Chrysazindiphenyläther) gibt beim Kochen mit überschüssigem Anilin 1-Phenoxy-8-anilino-anthrachinon (Bayer & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516).

Arabinose (Bd. 1, S. 860) liefert beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Anilin in alkoh. Lösung das Anilinderivat $C_{11}H_{15}O_4N$ (S. 228) (Hermann, Ж. **37**, 120; *C.* **1905** I, 1314). Analog verläuft die Reaktion zwischen Anilin und anderen Monosen; z. B. liefert Glykose die Verbindung $C_{12}H_{17}O_5N$ (S. 229). Bei längerem Erhitzen von 1.2.4.6-Tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 548) mit Anilin und Borsäure auf 180—185° entsteht 2-Oxy-5.6.8-trianilino-anthrachinon (Bayer & Co., D. R. P. 151511; *C.* **1904** I, 1507).

Beispiele für die Einwirkung von Monocarbonsäuren und ihren Derivaten. Bei kurzem Kochen äquimolekularer Mengen Anilin und 90%iger Ameisensäure (Bd. II, S. 8) erhält man Formanilid (Syst. No. 1607) (Tobias, *B.* **15**, 2443; Wallach, Wüsten, *B.* **16**, 145). Die Überführung von Anilin in Formanilid erfolgt schon durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge verd. Ameisensäure (To., *B.* **15**, 2444, 2871) sowie durch spontane Umwandlung von ameisensaurem Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (To., *B.* **15**, 2867) in guter Ausbeute. Geschwindigkeit der Bildung von Formanilid: Goldschmidt, Bräuer, *B.* **39**, 102. Erhitzt man eine Mischung von Anilin und Ameisensäure zunächst bis zur Austreibung des Wassers, dann einige Zeit am Rückflußkühler und destilliert dann, so geht von 250° an N.N'-Diphenyl-formamidin (Syst. No. 1607) über (Weith, *B.* **9**, 457). Dieselbe Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Ameisensäure auf Anilin in Gegenwart von Pikrinsäure als Katalysator bei 45° (Goldschmidt, Bräuer, *B.* **39**, 108). Über die Einw. von Isovaleraldehyd auf Anilin bei Gegenwart von Ameisensäure s. S. 81. Über die Einw. von Benzaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von Ameisensäure s. S. 82. Beim Digerieren von Ameisensäure-äthylester (Bd. II, S. 19) mit Anilin bildet sich Formanilid (A. W. Hofmann, *J.* **1865**, 410). Bei der Einw. von Ameisensäure-äthylester auf die äquimolekulare Menge Anilin in Äther bei Gegenwart von 1 At.-Gew. Natrium entsteht die Natriumverbindung des Formanilids (Claisen, *A.* **287**. 370). Bei 3-stdg. Erhitzen von salzsaurem Anilin mit der äquimolekularen Menge Ameisensäure-äthylester im Druckrohr auf 225° erhält man salzsaures Äthylanilin (S. 162) (v. Niementowski, *B.* **30**, 3072). Aus Anilin und Orthoameisensäure-äthylester lassen sich je nach den Reaktionsbedingungen N.N'-Diphenyl-formamidin und Isoformanilid-O-äthyläther erhalten (Claisen, *A.* **287**, 362; Walther, *J. pr.* [2] **53**, 473; vgl. Wichelhaus, *B.* **2**, 116). Beim Mischen von Anilin mit 1 Mol.-Gew. Formamid in Eisessiglösung entsteht Formanilid (Hirst, Cohen, *Soc.* **67**, 830). Mit salzsaurem Formimino-äthyläther reagiert Anilin in äther. Lösung unter Bildung von N.N'-Diphenyl-formamidin (Pinner, *B.* **16**, 358). Formylchloridoxim (Bd. II, S. 91) reagiert mit 2 Mol.-Gew. Anilin in äther. Lösung unter Bildung von Formanilidoxim (Nef, *A.* **280**, 318). Dieselbe Verbindung erhält man beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Methenylamidoxim (Bd. II, S. 91) und salzsaurem Anilin in alkoh. Lösung (Nef, *A.* **280**, 320). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von symm. Diformylhydrazin (Bd. II, S. 93) und Anilin auf 170° entsteht 4-Phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3798) (Pellizzari, Massa, *R. A. L.* [5] **10** I, 365, 366). Bei allmählichem Zusatz von Anilin zu Ameisenessigsäureanhydrid (Bd. II, S. 165) in Benzol erhält man Formanilid (Béhal, *A. ch.* [7] **20**, 427; D. R. P. 115334; *Frdl.* **6**, 1280; *C.* **1900** II, 1141). Beim Kochen von Anilin mit Eisessig entsteht Acetanilid (Williams, *Soc.* **17**, 106; *A.* **131**, 289). In geringer Menge bildet sich Acetanilid auch bei längerem Kochen von Anilin mit verd. Essigsäure (Tobias, *B.* **15**, 2869), reichlich beim Erhitzen mit verd. Essigsäure im Druckgefäße auf 150—160° (Matheson & Co., D. R. P. 98070; *Frdl.* **5**, 752) sowie beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. geschmolzenem Natriumacetat mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin im Druckrohr auf 165° (Dunlap, *Am. Soc.* **24**, 761). Geschwindigkeit und Grenze der Bildung des Acetanilids aus Anilin und Essigsäure: Menschutkin, *B.* **15**, 1615; *J. pr.*

[2] **26**, 209; L. MEYER, *B.* **15**, 1977; TOBIAS, *B.* **15**, 2868. Einfluß von Katalysatoren (Halogenwasserstoffsäuren, Pikrinsäure) auf die Geschwindigkeit der Acetanilidbildung: GOLDSCHMIDT, WACHS, *Ph. Ch.* **24**, 354; MENSCHUTKIN, Ж. **35**, 344; **36**, 291; *C.* **1903** II, 324; **1906** I, 551; II, 325. Trägt man in ein gekühltes Gemisch von 3 Tln. Anilin und 1 Tl. Eisessig 2 Tle. Phosphortrichlorid ein und erhitzt dann auf 160°, so erhält man N.N'-Diphenyl-acetamidin (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 413; *Z.* **1866**, 161). Einw. von Quecksilberacetat auf Anilin s. S. 71. Beim Erhitzen von Anilin mit Äthylacetat im Druckrohr auf 200—220° erhält man Acetanilid (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3071). Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin (13 g) mit Äthylacetat (9 g) im Druckrohr auf 225° entsteht als Hauptprodukt Äthylanilin neben wenig Diäthylanilin (v. NIE., *B.* **30**, 3072). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylacetat (Bd. VI, S. 153) und Anilin entstehen Phenol und Acetanilid (LAUTH, *Bl.* [2] **3**, 164; *A.* **136**, 356). Einw. von Methylendiacetat auf Anilin s. S. 79. Einw. von Ameisenessigsäureanhydrid auf Anilin s. S. 86. Essigsäureanhydrid reagiert heftig mit Anilin unter Bildung von Acetanilid (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 328; *A.* **87**, 165). Es empfiehlt sich die Verwendung von Benzol als Verdünnungsmittel bei dieser Reaktion (KAUFMANN, *B.* **42**, 3481). Auch beim Schütteln der wäßr. Lösung von Anilin und Essigsäureanhydrid entsteht Acetanilid (HINSBERG, *B.* **23**, 2962; PINNOW, *B.* **33**, 417, 418; A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] **33**, 784). Selbst bei Gegenwart von Salzsäure kann Anilin in wäßr. Lösung von Essigsäureanhydrid in Acetanilid übergeführt werden (PINNOW, *B.* **33**, 419). Acetanilid entsteht auch durch Erhitzen von festem salzsaurem Anilin mit Essigsäureanhydrid auf 130—140° (FRANZEN, *B.* **42**, 2468). Bei 1-stdg. Kochen von Anilin mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid entstehen 38,5% Acetanilid und 53% Diacetylanilin (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 536). Durch 4—5-stdg. Kochen von 2 Tln. Anilin mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. Zinkchlorid und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure erhält man 4-Amino-acetophenon (Syst. No. 1873) (KLINGEL, *B.* **18**, 2688). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Anilin entsteht unter Wärmeentwicklung Acetanilid (neben salzsaurem Anilin) (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 328; *A.* **87**, 164). Versetzt man 6 Mol.-Gew. Anilin mit 3 Mol.-Gew. Acetylchlorid und 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid, so erhält man N.N'-Diphenyl-acetamidin (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 413; *Z.* **1866**, 161). Beim Erhitzen von Anilin mit 1 Mol.-Gew. Acetamid wird Acetanilid gebildet (KELBE, *B.* **16**, 1199). Über die Einw. von Quecksilberacetamid auf salzsaures Anilin s. S. 71. Acetbromamid reagiert mit Anilin heftig unter Bildung von Acetamid, 2.4.6-Tribrom-anilin und anderen Produkten (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 411). Erhitzt man 5 g Acetonitril mit 15 g salzsaurem Anilin auf 160—170° im Druckrohr, so erhält man N-Phenyl-acetamidin; geht man mit der Temperatur bis auf 230—240°, so entsteht N.N'-Diphenyl-acetamidin (BERNTHSEN, *A.* **184**, 358, 362). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Acetamidoxim mit 2 Mol.-Gew. Anilin bildet sich Acetanilid-oxim (NORDMANN, *B.* **17**, 2753). Dieselbe Verbindung erhält man aus Acethydroximsäure-chlorid durch Behandlung mit der gleichen Menge Anilin in Äther (WIELAND, *B.* **40**, 1678). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) mit 2 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von Wasser erhält man Anilinoessigsäure (N-Phenylglycin) (SCHWEBEL, *B.* **10**, 2046; REBUFFAT, *G.* **17**, 234; DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 438) neben wenig Anilin-N.N-diessigsäure (P. MEYER, *B.* **14**, 1325; DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 438). Auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Anilin und Chloressigsäure unter Zusatz von 1 Mol.-Gew. krystallisiertem Natriumacetat und etwas Wasser im Wasserbade bildet sich als Hauptprodukt N-Phenyl-glycin, als Nebenprodukt Anilin-N.N-diessigsäure (HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1799; vgl. MAI, *B.* **35**, 580). Ersetzt man bei dieser Reaktion das Natriumacetat durch $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat und verwendet so viel Wasser, daß in der Hitze alles gelöst bleibt, so erzielt man bei einer Reaktionstemperatur von 110—120° eine wesentlich größere Ausbeute an Anilin-N.N-diessigsäure (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1990). N-Phenyl-glycin bereitet man zweckmäßig in Form schwer- bezw. unlöslicher Salze aus Chloressigsäure und Anilin durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd oder Magnesiumoxyd und verd. Alkohol (WOHL, BLANK, D. R. P. 167698; *C.* **1906** I, 1069) oder durch Kochen von Chloressigsäure und Anilin mit Ferrohydroxyd und Kochsalzlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 177491; *C.* **1906** II, 1746). Erhitzt man Chloressigsäure mit viel überschüssigem Anilin erst auf 100°, dann auf 120° und entfernt das gebildete Wasser durch Vakuumdestillation, so erhält man [N-Phenyl-glycin]-anilid, das man dann durch Erhitzen mit Alkalilauge zu N-Phenyl-glycin verseifen kann (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 169358; *C.* **1906** I, 1306). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin im Salzwasserbade entsteht Anilin-N.N-diessigsäure-monoanilid neben [N-Phenyl-glycin]-anilid (REBUFFAT, *G.* **17**, 234; **20**, 122). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Anilin und Chloressigsäure mit entwässertem Natriumacetat erst auf 110—120°, dann auf 140—150° entstehen N-Phenyl-N-acetyl-glycin, [N-Phenyl-glycin]-anilid, Anilin-N.N-diessigsäure-monoanilid und 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1797). Das aus äquimolekularen Mengen Chloressigsäure und Anilin erhaltene Salz liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd Chloracetanilid (CECH, *B.* **10**, 1377). Dieses bildet sich auch, wenn man ein Gemisch äquimolekularer Mengen von salzsaurem Anilin und Chloressigsäure in der Wärme mit Phosphor-

chloriden oder Thionylchlorid behandelt (v. Janson, D. R. P. 175586; *Frdl.* **8**, 392; *C.* **1906** II, 1694). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Chloressigsäure-äthylester und Anilin bis über den Siedepunkt des salzsauren Anilins entsteht 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Bischoff, *B.* **18**, 1041; **21**, 1258). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Chloressigsäure-äthylester und Anilin mit Wasser und Calciumcarbonat, so erhält man [N-Phenyl-glycin]-äthylester (Imbert, Konsortium f. elektrochem. Ind. D. R. P. 194884; *Frdl.* **8**, 511; *C.* **1808** I, 1006). Auch durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure-äthylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin erhält man glatt [N-Phenyl-glycin]-äthylester (Meyer, *B.* **8**, 1156; Bischoff, Hausdörfer, *B.* **25**, 2270; Gault, *C. r.* **145**, 126; *Bl.* [4] **3**, 370). Mit 3 Mol.-Gew. Anilin reagiert Chloressigsäure-äthylester unter Bildung von [N-Phenyl-glycin]-anilid (Bischoff, *B.* **21**, 1258 Anm. 3). Erhitzt man Chloressigsäure-äthylester mit 4 Mol.-Gew. Anilin und Wasser im Druckrohr auf 130—140°, so bildet sich gleichfalls [N-Phenyl-glycin]-anilid (Wischin, Wilm, *Z.* **1888**, 74). Beim Erhitzen von Chloressigsäure-phenylester (Bd. VI, S. 153) mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 80° entsteht [N-Phenyl-glycin]-phenylester; beim Kochen der Bestandteile erhält man [N-Phenyl-glycin]-anilid (Morel, *Bl.* [3] **21**, 964, 965). Chloracetylchlorid reagiert, mit 2 Mol.-Gew. Anilin in absol. Äther unter Kühlung versetzt, unter Bildung von Chloracetanilid (Meyer, *B.* **8**, 1153; vgl. Tommasi, *Bl.* [2] **19**, 400). Bei direktem Kochen von Chloracetylchlorid mit überschüssigem Anilin entsteht [N-Phenyl-glycin]-anilid (Me., *B.* **8**, 1158). Bei vorsichtigem Erwärmen von Chloracetamid mit 1 Mol.-Gew. Anilin werden [N-Phenyl-glycin]-amid (Me., *B.* **8**, 1157) oder 4-Phenyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (Bischoff, *B.* **22**, 1809) gebildet. In zweckmäßiger Weise erhält man [N-Phenyl-glycin]-amid durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Chloracetamid, Anilin und Natriumacetat auf ca. 120—130° (Bi., *B.* **22**, 1809) oder durch Verdampfen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloracetamid mit 2 Mol.-Gew. Anilin (Rupe, Heberlein, Rösler, *A.* **301**, 72). Bei direktem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloracetamid mit 2 Mol.-Gew. Anilin bis zum Eintritt der Reaktion bildet sich [N-Phenyl-glycin]-anilid (Meyer, *B.* **8**, 1157). Erhitzt man äquimolekulare Mengen salzsaures Anilin und Chloracetamid auf 120—130°, so entsteht Chloracetanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (Bayer & Co., D. R. P. 84654; *Frdl.* **4**, 1153). Chloracetonitril gibt bei längerem Erwärmen mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin und Äther im Druckrohr auf 80—90° [N-Phenyl-glycin]-nitril (Engler, *B.* **8**, 1004). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anilin, Dichloressigsäure, die mit Kalilauge neutralisiert wird, und Natriumacetat in wäßr. Lösung entstehen zwei stereoisomere Diamino-stilben-dicarbonsäuren $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 1908) und ein Anilinderivat einer dieser Säuren (Heller, *A.* **332**, 253, 268; vgl. *A.* **358**, 354; **375** [1910], 266). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure mit 4 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade erhält man Phenylimesatin $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_5)}{NH}>CO$ und Bis-[4-amino-phenyl]-essigsäure (Syst. No. 1907) (Ostromysslenski, *B.* **40**, 4978; 3019, 3022; vgl. dazu Heller, *B.* **41**, 4265; *A.* **375** [1910], 282). Erwärmt man dichloressigsaures Anilin (S. 118) mit Phosphorsäureanhydrid, so entsteht Dichloracetanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ (Cech, *B.* **10**, 1266). Dieselbe Verbindung bildet sich beim Digerieren von Dichloracetamid mit Anilin (C., *B.* **10**, 1266). Die Einw. von N-Dichloracetyl-phosphamidsäuredichlorid und von $\alpha.\beta.\beta$-Trichloräthyliden-phosphamidsäuredichlorid auf Anilin s. Bd. II, S. 205. Trichloressigsäure zerfällt bei schwachem Erwärmen mit Anilin vollständig in Chloroform und Kohlendioxyd (Goldschmidt, Bräuer, *B.* **39**, 109). Aus Anilin und Trichloracetylchlorid in äther. Lösung erhält man Trichloracetanilid (Judson, *B.* **3**, 783). Triazoacetylchlorid (Bd. II, S. 229) liefert mit Anilin Triazoacetanilid (Forster, Müller, *Soc.* **85**, 201). Beim Mischen von Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) mit Anilin entsteht Acetanilid (Pawlewski, *B.* **31**, 661). Beim Erhitzen von β-Jod-propionsäure (Bd. II, S. 261) mit 2 Mol.-Gew. Anilin bei Gegenwart von Wasser bis zur erfolgten Auflösung bildet sich β-Anilino-propionsäure (Bischoff, Mintz, *B.* **25**, 2351). Erhitzt man β-Jod-propionsäure mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Anilin direkt auf 180°, so erhält man β-Anilino-propionsäure-anilid (Autenrieth, Pretzell, *B.* **36**, 1265). Anilin gibt beim Erhitzen mit der gleichen Menge γ-Brom-n-valeriansäure (Bd. II, S. 302) auf 210° N-Phenyl-α'-methyl-α-pyrrolidon (Syst. No. 3179) (Emmert, *B.* **40**, 915). Palmitinsäureazid (Bd. II, S. 375) reagiert mit überschüssigem Anilin in Äther unter Bildung von Palmitinsäureanilid und Stickstoffwasserstoffsäure (Curtius, Dellschaft, *J. pr.* [2] **64**, 434). Beim Erhitzen von Anilin mit Fetten oder Ölen (Rindstalg, Rüböl usw.) auf ca. 200° entstehen Anilide höherer Fettsäuren (Liebreich, D. R. P. 136274; *C.* **1902** II, 1349; vgl. Kulka, *C.* **1908** I, 698).

Durch mehrstündiges Erhitzen von Acrylsäure (Bd. II, S. 397) mit überschüssigem Anilin auf 180—190° erhält man β-Anilino-propionsäure-anilid (Syst. No. 1663) (Autenrieth, Pretzell, *B.* **36**, 1264). Vinylessigsäure liefert beim Erhitzen mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin auf 160—180° β-Anilino-buttersäure-anilid (Autenrieth, Pretzell, *B.* **36**, 1268; Au., *B.* **38**, 2550). Dieselbe Verbindung erhält man aus Crotonsäure beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Anilin (Au., Pretzell, *B.* **36**, 1266) sowie in gleicher Weise aus Isocrotonsäure (Au., *B.* **38**, 2550). Fügt man zu einer alkoh. Lösung von Brompropiolsäure

unter Kühlung 2 Mol.-Gew. Anilin, so erhält man N.N'-Diphenyl-acetamidin und Malonsäure-dianilid (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3305). Beim Erhitzen von Benzoesäure (Bd. IX, S. 92) mit Anilin im offenen Gefäß (HÜBNER, *A.* **208**, 291; NÄGELI, *Bl.* [3] **11**, 892) oder von Natriumbenzoat mit salzsaurem Anilin unter Druck (DUNLAP, *Am. Soc.* **24**, 762) bildet sich Benzanilid. Auch Benzoesäure-äthylester gibt mit Anilin, reichlicher bei Gegenwart von Natrium, eine geringe Menge Benzanilid (HJELT, *J.* **1887**, 1536). Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Anilin (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 328; *A.* **87**, 164) in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482) oder in Toluol (R. MEYER, SUNDMACHER, *B.* **32**, 2123) entsteht Benzanilid. Die Einw. von Benzopersäure auf Anilin s. S. 66. Behandelt man Anilin in Petroläther mit Benzoylnitrat, so erhält man Benzanilid und Anilinnitrat (FRANCIS, *Soc.* **89**, 3). Benzoylchlorid liefert beim Eintropfen in Anilin (GERHARDT, *A. ch.* [3] **14**, 124; *A.* **80**, 311) oder in eine siedende, mit Kaliumcarbonat versetzte absolut-ätherische Anilinlösung (CLAISEN, *B.* **27**, 3182) oder beim Kochen mit salzsaurem Anilin in Benzol (FRANZEN, *B.* **42**, 2466) Benzanilid. Bei anhaltendem Erhitzen von Anilin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 220° bis 230° erhält man 2-Benzamino-benzophenon (Syst. No. 1873) und 4-Benzamino-benzophenon (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 394), bei anhaltendem Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 220—230° 4-Benzamino-1.3-dibenzoyl-benzol (CH., LEWIS, *Soc.* **85**, 1664). Erhitzt man das Anilinsalz der Benzamid-N-sulfonsäure (Bd. IX, S. 269) mit Anilin auf 150—160°, so erhält man Benzanilid und Phenylsulfamidsäure (BÜHNER, *A.* **333**, 284, 288). Einw. von N-Benzoylphosphamidsäure-dichlorid auf Anilin s. Bd. IX, S. 269. Bei der Einw. von Anilin auf salzsauren Benziminoäthyläther entstehen N-Phenyl-benziminoäthyläther (Syst. No. 1611) und N-Phenylbenzamidin (Syst. No. 1611) (LOSSEN, *A.* **265**, 136, 138). N-Methyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274) reagiert mit Anilin in äther. Lösung unter Bildung von N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2371). Benzonitril reagiert mit Anilin bei Gegenwart von Natrium in siedendem Benzol unter Bildung von N-Phenyl-benzamidin und Natriumcyanid (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 113, 116); daneben entstehen öfters Kyaphenin (Syst. No. 3818) und 2.2.4.6-Tetraphenyl-1.3.5-triazin-dihydrid (Syst. No. 3821) (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **87**, 445). Erhitzt man Benzonitril mit der äquimolekularen Menge von salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf ca. 200°, so erhält man fast nur N-Phenyl-benzamidin; bei 220—240° entsteht daneben N.N'-Diphenyl-benzamidin (BERNTHSEN, *A.* **184**, 349). Benzhydroxamsäure liefert beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Anilin Benzanilid (MINUNNI, *G.* **20**, 662). Auch beim Erhitzen von Dibenzhydroxamsäure mit der äquimolekularen Menge Anilin auf dem Wasserbade bildet sich Benzanilid (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* **23** II, 242). Kocht man dibenzhydroxamsaures Kalium mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Anilin und absol. Alkohol, so erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 192). Erhitzt man Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin (Bd. IX, S. 330) mit 4 Mol.-Gew. Anilin auf 170°, so erhält man 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 291). Beim Kochen von Benzazid (Bd. IX, S. 332) mit äther. Anilinlösung entstehen Benzanilid und stickstoffwasserstoffsaures Anilin; beim Erwärmen von Benzazid mit überschüssigem Anilin ohne Solvens entsteht N.N'-Diphenylharnstoff (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 216). Durch Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Anilin in Gegenwart von Kupfer oder von Kaliumcarbonat und etwas Kupferoxyd wird N-Phenylanthranilsäure (Syst. No. 1894) erhalten (ULLMANN, *B.* **36**, 2383; DIETERLE, *A.* **355**, 322; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *C.* **1903** II, 1097). 2.5-Dichlor-benzoesäure liefert beim Erhitzen mit Anilin in isoamylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Kupfer 4-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) (U., WAGNER, *A.* **355**, 365; **371**, 388). Beim Erhitzen von 4-Nitroso-benzoesäure mit Anilin in Eisessig entsteht Azobenzol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 2139) (ALWAY, *B.* **37**, 334). Thiobenzoesäure reagiert mit Anilin schon in der Kälte unter Bildung von Benzanilid (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 446). Beim Erwärmen von Dibenzoyldisulfid mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Benzol entsteht Benzanilid (neben Schwefel und Schwefelwasserstoff) (BUSCH, STERN, *B.* **29**, 2150). Thiobenzamid liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin N-Phenyl-benzamidin und N.N'-Diphenyl-benzamidin (BERNTHSEN, *A.* **184**, 348). Bis-thiobenzoyl-disulfid gibt beim Erhitzen mit Anilin und Alkohol (neben Schwefel und Schwefelwasserstoff) Thiobenzanilid (FROMM, SCHMOLDT, *B.* **40**, 2867). Phenylpropiolsäurenitril (Bd. IX, S. 636) gibt mit der äquimolekularen Menge Anilin in siedender alkoh. Lösung β-Anilino-zimtsäure-nitril $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_6H_5):CH\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ (Syst. No. 1652) (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [3] **35**, 1183).

Beispiele für die Einwirkung von Polycarbonsäuren und ihren Derivaten. Schmilzt man Anilin mit überschüssiger Oxalsäure 8—10 Minuten bei starker Hitze, so erhält man das saure Anilinsalz der Oxanilsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1618) neben Oxanilid und wenig Formanilid (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 166; *A.* **68**, 18; vgl. dazu ASCHAN, *B.* **23**, 1820; TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1237). Erhitzt man 1—1½ Mol.-Gew. Oxalsäure mit 1 Mol.-Gew. Anilin rasch auf möglichst hohe Temperatur, so ist Formanilid das Hauptprodukt der Reaktion; als Nebenprodukte bilden sich außer CO, CO_2 und HCN N.N'-Diphenyl-harnstoff, Diphenylamin und Benzonitril (A. W. HOFMANN, *A.* **142**, 121). Destilliert man 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure, so erhält man fast aus-

schließlich Oxanilid (A. W. HOFMANN, *A.* **142**, 122; vgl. GERHARDT, *A.* **60**, 308; PIRIA, *J.* **1855**, 540). Durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure-diäthylester läßt sich Oxanilsäureäthylester (KLINGER, *A.* **184**, 263) und Oxanilid (R. MEYER, SEELIGER, *B.* **28**, 2640) erhalten. Die Entstehung von Oxanilid aus 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-diäthylester und 2 Mol.-Gew. Anilin wird durch die Gegenwart von etwas Natrium begünstigt (HJELT, *Öf. Fi.* **29**, 162; *J.* **1887**, 1536). Halborthooxalsäure-dimethylester-dichlorid (Bd. II, S. 542) reagiert mit Anilin in äther. Lösung unter Bildung von Oxalsäuremethylester-[N.N'-diphenyl-amidin] $CH_3\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (LANDER, *Soc.* **85**, 985). Bei 15-stdg. Kochen von Oxamid mit überschüssigem Anilin entstehen Oxanilsäure-amid und Oxanilid (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **39**, 3354). Oxalsäure-bis-iminoäthyläther reagiert mit 2 Mol.-Gew. Anilin beim Erwärmen unter Bildung von Oxalsäure-bis-phenylamidin (Cyananilin) (Syst. No. 1618) (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 515; NEF, *A.* **287**, 284). Durch Erhitzen von Oxalsäure-äthylester-nitril (Cyanameisensäure-äthylester) mit 1 Mol.-Gew. Anilin und etwas Alkohol im Druckrohr auf 100° gelangt man zum Carbanilsäure-äthylester (Phenylurethan) (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **10**, 206). Beim Erwärmen von Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril (Bd. II, S. 549) mit 3 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade entsteht neben NH_3, HCN, Ammoniumcyanid und Alkohol Oxalsäure-bis-phenylamidin (NEF, *A.* **287**, 277). Leitet man in eine alkoh. Lösung von Anilin Oxalsäure-dinitril (Dicyan), so entsteht Oxalsäure-bis-phenylamidin (A. W. HOFMANN, *A.* **66**, 131; vgl. SENF, *J. pr.* [2] **35**, 514; MEVES, *J. pr.* [2] **81**, 461); gleichzeitig bildet sich die Verbindung

$C_6H_5\cdot N:C\langle\begin{array}{l} N(C_6H_5)\cdot C:NH \\ N(C_6H_5)\cdot C:NH \end{array}$ vom Schmelzpunkt 172,5° (Syst. No. 3614) (A. W. HOFM., *B.* **3**, 763; SENF, *J. pr.* [2] **35**, 528; vgl. LANDGREBE, *B.* **10**, 1595, 1596; **11**, 977; MEVES, *J. pr.* [2] **81**, 460). Äthyloxalhydroximsäurechlorid (Chloroximinoessigsäure-äthylester) reagiert mit der äquimolekularen Menge Anilin in Äther unter Bildung von Oxalsäure-äthylester-anilidoxim $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 2428; **35**, 156). Thiooxamäthan (Bd. II, S. 564) liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 140—150° Thiooxanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (REISSERT, *B.* **37**, 3722). Aus Dithiooxamid erhält man beim Kochen mit Anilin und Quecksilberoxyd in absol. Alkohol etwas Oxalsäure-bis-phenylamidin (MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 459). Bei 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Malonsäure (Bd. II, S. 566) und Anilin auf 105° entsteht Malonanilsäure (RÜGHEIMER, *B.* **17**, 736). Saures malonsaures Anilin gibt bei der Einw. von PCl_5 in Benzol Dichloracetanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ (Syst. No. 1607) und 2.3.4-Trichlor-chinolin (Syst. No. 3077) (RÜ., *B.* **18**, 2977, 2978; vgl. RÜ., *B.* **17**, 737). Aus Malonsäure-äthylester-chlorid und Anilin in Benzol bildet sich Malonanilsäure-äthylester (RÜ., R. HOFFMANN, *B.* **17**, 236, 739). Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit Anilin entsteht Malonsäuredianilid (FREUND, *B.* **17**, 134). Durch Erhitzen von Malonamid mit Anilin lassen sich je nach den Reaktionsbedingungen Malonsäure-amid-anilid und Malonsäure-dianilid erhalten (FREUND, *B.* **17**, 134, 135). Bei mehrstündigem Erhitzen von Malonsäure-äthylester-nitril (Cyanessigsäure-äthylester) mit Anilin auf 160—170° erhält man Malonsäure-anilid-nitril und Malonsäure-dianilid (QUENDA, *B.* **25** Ref., 326). Beim Erwärmen von salzsaurem Malonsäure-amid-amidin mit Anilin und Alkohol bildet sich das Anilinsalz des Malonsäure-mono-[N.N'-diphenyl-amidins] $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H + C_6H_5\cdot NH_2$ (PINNER, OPPENHEIMER, *B.* **26**, 479). Erwärmt man Chlormalonsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin und wenig Wasser auf dem Wasserbade, so bildet sich Anilinomalonsäure (Syst. No. 1649) (BLANK, D. R. P. 95268; *Frdl.* **5**, 404; vgl. indessen CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 1815). Beim Erwärmen von Chlormalonsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade entsteht Anilinomalonsäure-diäthylester (BL., D. R. P. 95268; *Frdl.* **5**, 404; *C.* **1888** I, 542; vgl. BL., *B.* **31**, 1815; CON., REIN., *B.* **35**, 512). Bei längerem Kochen von Chlormalonsäure-diäthylester mit 4 Mol.-Gew. Anilin bildet sich Anilinomalonsäure-dianilid (F: 162°) (Syst. No. 1663) (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **209**, 231). Einw. von Anilin auf Bromcyanessigsäure-äthylester: GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 468. Dibrommalonsäure-diäthylester liefert bei längerem Stehen mit 5 Mol.-Gew. Anilin bei 50—60° Dianilinomalonsäurediäthylester (Syst. No. 1654) (CURTISS, *Am.* **18**, 695). Aus Dibrommalonsäure-dichlorid erhält man mit Anilin in äther. Lösung Dibrommalonsäure-dianilid (STAUDINGER, BEREZA, *B.* **41**, 4465). Beim Kochen von Nitromalonsäure-diamid mit Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **87**, 1006). Bei kurzem Erhitzen von Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) mit überschüssigem Anilin erhält man Succinanilid (Bernsteinsäure-dianilid) (Syst. No. 1618) und Succinanil (Syst. No. 3201) (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 179; *A.* **68**, 27; MENSCHUTKIN, *A.* **182**, 187). Diese beiden Verbindungen bilden sich auch beim Erhitzen von Natriumsuccinat mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin im Druckrohr auf 245° (DUNLAP, CUMMER, *Am. Soc.* **25**, 619). In theoretischer Ausbeute wird Succinanil erhalten durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Anilin und Bernsteinsäure auf 140—150° und Destillation des Reaktionsproduktes (MENSCHUTKIN, *A.* **162**, 166; TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 596). Beim Kochen von Anilin mit überschüssigem Bernsteinsäure-diäthylester erhält man Succinanil (R. MEYER, v. LUTZAU, *A.* **347**, 29). Bei mehrstündigem Kochen von Bernsteinsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin bildet sich eine geringe Menge Succinanilid; kurzes Erwärmen

der Komponenten bei Gegenwart von Natrium erhöht die Ausbeute an dieser Verbindung (HJELT, *J.* **1987**, 1536). Beim Mischen äquimolekularer Mengen Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und Anilin in heißer Chloroformlösung resultiert Succinanilsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (AUWERS, F. MAYER, *A.* **309**, 326). Beim Kochen von Bernsteinsäureanhydrid mit der äquimolekularen Menge Anilin unter Zusatz von Wasser entsteht Succinanil (KOLLER, *B.* **37**, 1598). Erhitzt man 4 g Bernsteinsäure-dinitril mit 20 g salzsaurem Anilin in einem ca. 150° heißen Bade, so bildet sich die Verbindung $\begin{matrix} H_2C\text{——}C(:NH) \\ H_2C\cdot C(:N\cdot C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3201) (BLOCHMANN, *B.* **20**, 1856). Brombernsteinsäure reagiert mit überschüssigem Anilin beim Erwärmen unter Bildung von Anilinosuccinanil $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot HC\text{—}CO \\ H_2C\text{—}CO \end{matrix} \!\!>\! N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3427) (KUSSEROW, *A.* **252**, 165). Kocht man eine konz. wäßr. Lösung von Brombernsteinsäure kurze Zeit mit Anilin, so scheidet sich Anilinobernsteinsäure beim Erkalten ab (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 151). Die Reaktion zwischen Anilin und Brombernsteinsäure-diäthylester führt je nach den Bedingungen zu Anilinobernsteinsäure-diäthylester, Anilinobernsteinsäure-äthylester-anilid, Anilinobernsteinsäure-dianilid und Anilinosuccinanil (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 649; vgl. KUSSEROW, *A.* **252**, 168). Kocht man 1 Mol.-Gew. hochschmelzende Dibrombernsteinsäure (Bd. II, S. 623) mit 6 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von Wasser kurze Zeit, so entstehen Anilinomaleinsäureanil (bezw. Phenyliminosuccinanil, Syst. No. 3237), Anilinomaleinsäuremonoanilid (bezw. Phenyliminobernsteinsäuremonoanilid, Syst. No. 1654) und β-Anilino-acrylsäure (bezw. β-Phenylimino-propionsäure, Syst. No. 1652) (REISSERT, *B.* **26**, 1759; vgl. REISS., TIEMANN, *B.* **19**, 626; MICHAEL, *Am.* **9**, 185; *B.* **19**, 1377; REISS., *B.* **19**, 1644). Das Anhydrid (Syst. No. 2475) der niedrigschmelzenden Dibrombernsteinsäure gibt mit Anilin in Benzollösung α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-monoanilid (AUWERS, *A.* **292**, 233). Die Diäthylester der beiden stereoisomeren α.α'-Dibrom-bernsteinsäuren werden bei der Einw. von Anilin in einen und denselben α.α'-Dianilino-bernsteinsäurediäthylester übergeführt (LOPATINE, *C. r.* **105**, 230; GORODETZKI, HELL, *B.* **21**, 1796; VORLÄNDER, *B.* **27**, 1604). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Thiobernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) erbält man Succinanilid (ZANETTI, *G.* **19**, 118). Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol.-Gew. saures äthylmalonsaures Anilin in Benzol entstehen 2-Chlor-4-oxy-3-äthyl-chinolin (Syst. No. 3114) und α.α-Dichlor-buttersäure-anilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* **20**, 1236; **21**, 300, 304).

Beim Erhitzen von Fumarsäure (Bd. II, S. 737) mit Anilin auf 160—170° erhält man Anilinosuccinanil (Syst. No. 3427) (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1238). Fumarsäure-dichlorid liefert mit Anilin in äther. Lösung Fumarsäure-dianilid (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 138; AN., *A.* **259**, 140). Bei Verwendung einer unzureichenden Menge Anilin entsteht bei dieser Reaktion Fumarsäure-chlorid-anilid (AN., *A.* **259**, 140). Kocht man saures chlorfumarsaures Anilin längere Zeit mit Wasser, so erhält man Anilinomaleinanil (bezw. Phenyliminosuccinanil, Syst. No. 3237) (MICHAEL, *Am.* **9**, 188; vgl. *B.* **19**, 1374). Erhitzt man eine Lösung von Anilin in verd. wäßr. Maleinsäurelösung zum Kochen, so entsteht neben anderen Produkten Anilinosuccinanil (AN., WI., *A.* **239**, 155; vgl. MI., *B.* **19**, 1373; *Am.* **9**, 183). Läßt man eine wäßr. Lösung von saurem maleinsaurem Anilin in der Kälte längere Zeit stehen, so scheidet sich eine amorphe Substanz $C_{10}H_{11}O_4N$ ab; bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnte etwas Anilinobernsteinsäure isoliert werden (AN., WI., *A.* **239**, 147; vgl. indessen MI., PALMER, *B.* **19**, 1375; *Am.* **9**, 197; MI., *Am.* **9**, 198 Anm.). In äther. Lösung vereinigt sich Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit der äquimolekularen Menge Anilin zu Maleinanilsäure (AN., *B.* **20**, 3215; vgl. *A.* **259**, 141). Versetzt man Maleinsäureanhydrid mit der äquimolekularen Menge Anilin und destilliert das Reaktionsprodukt, so erhält man Anilinosuccinanil und wenig Maleinanil (AN., WI., *A.* **239**, 142, 154). Bei der Einw. von Dichlormaleinsäure-dimethylester auf Anilin erhält man Dianilinomaleinsäure-dimethylester (Syst. No. 1663) neben einer Verbindung $C_{34}H_{29}O_6N_4Cl$ (S. 134) (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2596, 2598). Läßt man eine wäßr. Lösung von saurem brommaleinsaurem Anilin mehrere Tage stehen, so resultiert Brommaleinsäure-monoanilid (MICHAEL, *B.* **19**, 1373; *Am.* **9**, 185). Beim Kochen der wäßr. Lösung von neutralem brommaleinsaurem Anilin bilden sich Anilinomaleinanil (bezw. Phenyliminosuccinanil, Syst. No. 3237) und Anilinomaleinsäure-monoanilid (bezw. Phenyliminobernsteinsäure-monoanilid, Syst. No. 1654) (MI., *Am.* **9**, 185; vgl. *B.* **19**, 1373, 1377). Läßt man dibrommaleinsaures Anilin mit Wasser längere Zeit stehen, so bildet sich Dibrommaleinsäure-dianilid (MI., *Am.* **9**, 189; vgl. OTT, *A.* **392** [1912], 285). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Dibrommaleinsäure und 4 Mol.-Gew. Anilin, gelöst in wenig Äther, mit viel Wasser auf dem Wasserbade, so erhält man Anilino-brommaleinsäure-anhydrid (bezw. Phenyliminobrombernsteinsäure-anhydrid, Syst. No. 2490) sowie die beiden strukturisomeren Anile dieser Verbindung (SALMONY, SIMONIS, *B.* **39**, 2592, 2593). Behandelt man 2,56 g Dibrommaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) unter Eiskühlung mit 2—2,3 g Anilin und erwärmt nach Beendigung der Reaktion mehrere Stunden, so entsteht Anilino-brommaleinanil bezw. Phenylimino-brom-

succinanil (Syst. No. 3237) (SA., SI., *B.* **38**, 2593). Übergießt man 2,56 g Dibrommaleinsäure-anhydrid mit 3,8 g 100—120° heißem Anilin und erhitzt dann auf 130—140°, so erhält man Dianilinomaleinsäure-anhydrid (Syst. No. 2643) neben einer bei 160° schmelzenden Verbindung $C_{38}H_{28}O_4N_5Br$ (s. Syst. No. 2476 bei Dibrommaleinsäure-anhydrid) (SA., SI., *B.* **38**, 2596, 2598). Beim Erhitzen von Dibrommaleinsäure-dimethylester mit 4 Mol.-Gew. Anilin bilden sich Dianilinomaleinsäure-dimethylester neben einer Verbindung $C_{22}H_{18}ON_3Br$ (S. 134) (SA., SI., *B.* **38**, 2595, 2598).

Beim Vermischen von Phthalsäure mit 2,5 Mol.-Gew. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur wird Phthalanilsäure (Syst. No. 1618) gebildet (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 602). Bei langem Erhitzen von Phthalsäure mit der äquimolekularen Menge Anilin in Eisessig auf dem Wasserbade (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 598) sowie beim Verschmelzen von Phthalsäure mit Anilin (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 188; *A.* **68**, 33) erhält man Phthalanil (Syst. No. 3210). Saures phthalsaures Anilin geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—125° unter Verflüchtigung des Anilins in Phthalsäure über; bei raschem Erhitzen auf 160—200° liefert es dagegen Phthalanil sowie etwas Phthalsäureanhydrid (GRAEBE, *B.* **29**, 2804). Auch beim Kochen oder mehrtägigem Stehen einer wäßr. Lösung von saurem phthalsaurem Anilin entsteht Phthalanil (MICHAEL, PALMER, *Am.* **9**, 202). Bei direktem Erhitzen von Natriumphthalat mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin im Druckrohr auf 200° bildet sich Phthalanil (DUNLAP, CUMMER, *Am. Soc.* **25**, 618). Bei der Destillation äquimolekularer Mengen Phthalsäure-anhydrid (Syst. No. 2479) und Anilin erhält man quantitativ Phthalanil (DOEBNER, *A.* **210**, 267). Läßt man diese Komponenten in Äther aufeinander einwirken, so entsteht Phthalanilsäure (ANSCHÜTZ, *B.* **20**, 3215). Setzt man etwas Natrium zu einer erwärmten Mischung äquimolekularer Mengen Phthalsäure-diäthylester und Anilin, so erhält man Phthalanil; bei 1-stdg. Kochen der Komponenten ohne Natrium ist die Ausbeute an Phthalanil geringer (HJELT, *Öf. Fi.* **29**, 163; *J.* **1887**, 1536). Phthalanil bildet sich auch beim Erwärmen von Phthalsäure-diphenylester, Phthalsäure-di-p-tolylester usw. mit überschüssigem Anilin auf 100° (ROGOW, *Ж.* **29**, 202; *B.* **30**, 1796). Beim Eintropfen von Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) in eine stark gekühlte alkoh. (ROGOW, *B.* **30**, 1442) oder ätherische (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 342; DUNLAP, CUMMER, *Am. Soc.* **25**, 616) Lösung von überschüssigem Anilin entsteht Phthalsäure-dianilid (vgl. KUHARA, FUKUI, *Am.* **26**, 456; KU., KOMATSU, *C.* **1909** II, 982). Die beiden aus Phthalylchlorid und PCl_5 entstehenden Verbindungen $C_8H_4OCl_4$ (Bd. IX, S. 808) liefern beim Erwärmen mit Anilin auf 70° ein und dieselbe Verbindung $C_{20}H_{14}ON_2$ (Bd. IX, S. 808) (VONGERICHTEN, *B.* **13**, 420). Beim Erhitzen von Mellitsäure (Bd. IX, S. 1008) mit 6 Mol.-Gew. Anilin im Druckrohr auf 160° erhält man Phenylparamid (Mellitsäure-tris-phenylimid, Syst. No. 3889) (HÖTTE, *J. pr.* [2] **32**, 238).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-carbonsäuren und ihren Derivaten. Wird ein Gemenge von Anilin und Kohlendioxyd unter Kühlung starkem Druck unterworfen, so verbinden sich die beiden Komponenten in äquivalenten Mengen zu einer in glänzenden Nädelchen krystallisierenden Verbindung, die bei Zunahme der Temperatur schmilzt und bei Abnahme des Druckes dissoziiert (DITTE, *C. r.* **105**, 612; *J.* **1887**, 851). Leitet man bei ca. 170° Kohlendioxyd durch eine Mischung von Anilin und Phosphortrichlorid oder läßt man mit Phosphortrichlorid beladenes Kohlendioxyd durch heißes Anilin streichen, so entsteht neben phosphorhaltigen Produkten N.N′.N″-Triphenyl-guanidin (Syst. No. 1630) (MERZ, WEITH, *B.* **2**, 622). Orthokohlensäureäthylester (Bd. III, S. 5) reagiert beim Erhitzen mit Anilin im Druckrohr auf 280° unter Bildung von N.N′-Diphenyl-harnstoff (Carbanilid) (Syst. No. 1627) (BENDER, *B.* **18**, 699). Kohlensäure-diphenylester (Bd. VI, S. 158) liefert mit Anilin beim Erhitzen im Druckrohr auf 150—180° (ECKENROTH, *B.* **18**, 516) oder bei mehrstündigem Kochen (BISCHOFF, v. HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3437) Carbanilid. Beim Schütteln von Chlorameisensäure-methylester (Bd. III, S. 9) mit etwas überschüssigem Anilin in Gegenwart von Wasser entsteht Carbanilsäure-methylester (Syst. No. 1625) (HENTSCHEL, *B.* **18**, 978). Phosgen (Bd. III, S. 13) reagiert mit freiem Anilin (A. W. HOFMANN, *A.* **70**, 140) bei Gegenwart von Wasser (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 499) unter Bildung von Carbanilid. Leitet man Phosgen über geschmolzenes salzsaures Anilin, so erhält man Phenylisocyanat (Syst. No. 1640) (HE., *B.* **17**, 1285; HOFMANN & SCHOETENSACK, D. R. P. 29929; *Frdl.* **1**, 578). Beim Eintragen von Trichlormethansulfochlorid (Bd. III, S. 19) in 4 Mol.-Gew. Anilin bildet sich salzsaures 4-Amino-benzoesäure-[N.N′-diphenyl-amidin] (Syst. No. 1905) (MICHLER, WALDER, *B.* **14**, 2174). Über die Einw. von Trichlormethansulfochlorid auf Anilin vgl. auch MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 290; HANTZSCH, *A.* **298**, 87. Beim Erhitzen von Urethan (Bd. III, S. 22) mit der berechneten Menge Anilin erhält man Carbanilid (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 163; MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 126). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylurethan und Anilin im Druckrohr auf ca. 160° bildet sich Carbanilid (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 161). Durch Erhitzen von Acetylurethan (Bd. III, S. 26) mit Anilin auf 125—160° unter Druck entsteht neben wenig Acetanilid N-Phenyl-N′-acetyl-harnstoff (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 365). Erwärmt man Chloracetyl-urethan (Bd. III, S. 26) mit 2 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von etwas Alkohol ca. $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. auf dem Dampfbade,

so resultiert Phenylglycylurethan $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1646); erhitzt man Chloracetylurethan direkt mit Anilin einige Zeit auf dem Dampfbade, so entsteht 1-Phenyl-hydantoin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N — CH_2 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 337, 340). Chlorformyl-urethan (Bd. III, S. 31) liefert bei Behandlung mit Anilin Phenylallophansäure-äthylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1628) (FOLIN, *Am.* **19**, 344). Carbamidsäurechlorid gibt mit Anilin glatt Phenylharnstoff (GATTERMANN, *A.* **244**, 34). Beim Einleiten von Cyansäuredampf in kalt gehaltenes Anilin (A. W. HOFMANN, *A.* **70**, 131), bei kurzem Stehen der äther. Lösung von Anilin und Cyansäure (WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 33) sowie beim Mischen wäßr. Lösungen von schwefelsaurem oder salzsaurem Anilin und Kaliumcyanat (A. W. HOFMANN, *A.* **57**, 265; **70**, 131; WEITH, *B.* **9**, 821) entsteht Phenylharnstoff. Methylisocyanat (Bd. IV, S. 77) und Anilin vereinigen sich zu N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1626) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 650). Bei der Einw. von Äthylisocyanid-dibromid (Bd. IV, S. 123) auf Anilin in Chloroformlösung entsteht N-Äthyl-N'.N''-diphenyl-guanidin (GUILLEMARD, *Bl.* [3] **33**, 652). Phenylisocyanat und Anilin verbinden sich zu Carbanilid (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 15). Benzoylisocyanat (Bd. IX, S. 222) reagiert mit Anilin unter Bildung von N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (BILLETER, *B.* **36**, 3220). Bei Gegenwart von Wasser liefert die Einw. von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) auf Anilin Phenylharnstoff, neben geringen Mengen von salzsaurem N.N'-Diphenyl-guanidin (Melanilin) (Syst. No. 1630) (A. W. HOFMANN, *A.* **70**, 130). Leitet man trocknes Chlorcyan in eine eisgekühlte Lösung von Anilin in wasserfreiem Äther, so scheidet sich salzsaures Anilin aus und die Lösung enthält Phenylcyanamid (Syst. No. 1629) (CAHOURS, CLOËZ, *A.* **90**, 92). Beim Einleiten von Chlorcyan in (unverdünntes) wasserfreies Anilin, zuletzt unter Erwärmen, bildet sich salzsaures N.N'-Diphenyl-guanidin (A. W. HOFMANN, *A.* **67**, 131; WEITH, SCHRÖDER, *B.* **7**, 939). Beim Einleiten von Chlorcyan in nahezu siedendes Anilin entsteht Tetraphenylmelamin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N — C(:N \cdot C_6H_5) — NH \\ C_6H_5 \cdot N:C — — NH — — C:N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3889) (WEITH, EBERT, *B.* **8**, 913). Auch aus Bromcyan und Anilin läßt sich je nach den Bedingungen Phenylcyanamid (BAUM, *B.* **41**, 524) oder N.N'-Diphenyl-guanidin (v. BRAUN, *B.* **42**, 2046) erhalten. Beim Erhitzen von Anilin mit Jodcyan in alkoh. Lösung auf 100° entsteht 4-Jod-anilin (SCHENCK, *Ar.* **247**, 501). Beim Erhitzen von Harnstoff (Bd. III, S. 42) mit der äquimolekularen Menge Anilin im Druckrohr entsteht Phenylharnstoff (FLEISCHER, *B.* **9**, 995), während Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 150—170° Carbanilid liefert (BAEYER, *A.* **131**, 252). Erwärmt man N-Chloracetyl-harnstoff (Bd. III, S. 62) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin einige Zeit auf dem Dampfbad, so resultiert Phenylglycylharnstoff $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 1646), bei direktem Erhitzen der Komponenten auf höhere Temperatur bildet sich 1-Phenyl-hydantoin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N — — CH_2 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 333, 341). N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (Bd. IX, S. 216) gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 180° Benzamid, Carbanilid und wenig Benzanilid (HOLLEMAN, *R.* **10**, 73). Allophansäureäthylester (Bd. III, S. 69) liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin erst ω.ω'-Diphenyl-biuret $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2NH$ (Syst. No. 1628) (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 265), dann Carbanilid (FRERICHS, *Ar.* **237**, 316). ω.ω'-Diphenyl-biuret bildet sich auch beim Kochen von Biuret (Bd. III, S. 70) mit Anilin (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 265). Beim Erhitzen von Cyanamid (Bd. III, S. 74) mit der äquimolekularen Menge salzsauren Anilins in absol. Alkohol erhält man salzsaures Phenylguanidin (MC KEE, *Am.* **26**, 221; KÄMPF, *B.* **37**, 1682). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) und salzsaures Anilin zum Schmelzen (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **33**, 206) oder erwärmt man die Komponenten in alkoh. Lösung längere Zeit im Druckrohr auf 100° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **9**, 230), so entsteht salzsaures N-Phenyl-N'-guanylguanidin $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (Syst. No. 1630). Beim Kochen von Acetonsemicarbazon (Bd. III, S. 101) mit Anilin bilden sich Aceton-phenylsemicarbazon $(CH_3)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (BORSCHE, *B.* **34**, 4298) und Carbanilid (Bo., *B.* **38**, 832). Erhitzen äquimolekularer Mengen von Hydrazodicarbonamid (Bd. III, S. 116) und salzsaurem Anilin auf 220° liefert als Hauptprodukt Carbanilid, als Nebenprodukt 4-Phenyl-urazol $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3888); freies Anilin gibt, mit Hydrazodicarbonamid im Druckrohr auf 200° erhitzt, fast ausschließlich Carbanilid (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 45). Nitrosourethan (Bd. III, S. 123) reagiert mit Anilin langsam unter Bildung von Phenylurethan (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 309). Beim Erwärmen von Nitrourethan mit Anilin auf dem Wasserbade resultiert unter Stickoxydulentwicklung Phenylurethan (TH., LA., *A.* **288**, 289). Beim Kochen von Carbazid (Bd. III, S. 130) mit Anilin in alkoh. Lösung entsteht neben Stickstoffwasserstoffsäure Carbanilid (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 2684; *J. pr.* [2] **52**, 474). — Monothiokohlensäure-O.O-diphenylester (Bd. VI, S. 160) gibt beim Erhitzen mit Anilin N.N'-Di-

phenyl-thioharnstoff (Thiocarbanilid) und Phenol (ECKENROTH, KOCK, *B.* **27**, 1369). Durch Behandlung von Monothiokohlensäure-O-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 161) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung erhält man Monothiocarbanilsäure-O-phenylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1634) (RIVIER, *Bl.* [3] **35**, 840). Monothiokohlensäure-S-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 311) reagiert mit 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung von Monothiocarbanilsäure-S-phenylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1634) (RI., *Bl.* [4] **1**, 736). Aus Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) erhält man bei Behandlung mit Anilin O-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (Syst. No. 1628c) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 219). Tropft man zu einer äther. Lösung von Thiophosgen (Bd. III, S. 134) vorsichtig Anilin, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, so erhält man Phenylsenföl; überschüssiges Anilin liefert Thiocarbanilid (RATHKE, *A.* **167**, 218). Perchlormethylmercaptan (Bd. III, S. 135) reagiert in äther. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin unter Bildung von S-[Trichlormethyl]-N-phenyl-thiohydroxylamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot CCl_3$ (Syst. No. 1932)[1]; mit etwa 6 Mol.-Gew. Anilin erhält man, wenn man das Lösungsmittel verdunsten läßt, N.N'.N''-Triphenyl-guanidin, Thiocarbanilid, Thioanilin $S(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ (Syst. No. 1853) und andere Produkte (RA., *A.* **167**, 211). Monothiocarbamidsäure-S-methylester (Bd. III, S. 137) gibt beim Erwärmen mit Anilin Methylmercaptan, Ammoniak und Carbanilid (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] **16**, 378; WHEELER, BARNES, *Am.* **22**, 148). Beim Erwärmen von Monothioallophansäure-S-äthylester mit Anilin bildet sich neben Äthylmercaptan ω.ω'-Diphenyl-biuret (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] **7**, 479). Erhitzen von Anilin mit Kaliumrhodanid (Bd. III, S. 150) und Schwefelsäure liefert Thiocarbanilid (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 197; *A.* **66**, 39). Beim Erhitzen von trocknem rhodanwasserstoffsaurem Anilin entsteht neben anderen Produkten Thiocarbanilid (A. W. HOFMANN, *A.* **70**, 142), beim Eindampfen der wäßr. Lösung des genannten Salzes entsteht Phenylthioharnstoff (H. SALKOWSKI, *B.* **24**, 2728). Beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid mit Anilin erhält man zunächst Phenylthioharnstoff (H. SCHIFF, *A.* **148**, 338), dann — bei Anwesenheit von überschüssigem Anilin — N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (MERZ, WEITH, *B.* **2**, 622). Zweckmäßiger gewinnt man Phenylthioharnstoff durch Eindampfen wäßr. Lösungen von Ammoniumrhodanid und salzsaurem Anilin (DE CLERMONT, *B.* **9**, 446; H. SALKOWSKI, *B.* **24**, 2728; vgl. DE CLE., *B.* **10**, 494; LIEBERMANN, *A.* **207**, 122 Anm.). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Ammoniumrhodanid, Anilin und Chloressigsäure in absol. Alkohol auf dem Wasserbade erhält man Carbaminyl-thioglykolsäure-anilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 1646) (JÄGER, *J. pr.* [2] **16**, 18). Über die Einw. von Phosphortrirhodanid, Phosphoryltrirhodanid und Bortrirhodanid auf Anilin s. Bd. III, S. 172. Über die Einw. von Siliciumtetrarhodanid auf Anilin s. Bd. III, S. 180. Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) und Anilin vereinigen sich zu N-Methyl-N'-phenyl-thioharnstoff (GEBHARDT, *B.* **17**, 3038). Bei Behandlung von β.γ-Dibrompropylsenföl (Bd. IV, S. 151) mit Anilin in alkoh. Lösung bildet sich 2-Phenylimino-5-brommethyl-thiazolidin (Syst. No. 4271) (DIXON, *Soc.* **61**, 548). Phenylsenföl liefert mit Anilin Thiocarbanilid (A. W. HOFMANN, *J.* **1858**, 349). Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) reagiert in trocknem Benzol mit Anilin unter Bildung von N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff, Acetanilid und Rhodanwasserstoff (DORAN, DIXON, *Soc.* **67**, 333; DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **67**, 472; vgl. MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 318). Trimethylendirhodanid (Bd. III, S. 179) reagiert mit der äquimolekularen Menge Anilin bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Bildung der Verbindung $H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot S \cdot C(:NH)}{CH_2 \cdot S \cdot C(:NH)}}{>}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4445) (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **24**, 441, 446). Beim Mischen von Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 197), Anilin und wäßr. Ammoniak, evtl. unter Zusatz von Alkohol, scheidet sich dithiocarbanilsaures Ammonium $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot NH_4$ aus (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3022; FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 199; HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 369; vgl. HLASIWETZ, KACHLER, *A.* **166**, 142). Aus äquimolekularen Mengen Schwefelkohlenstoff, Anilin und Natriumhydroxyd erhält man das Natriumsalz der Dithiocarbanilsäure (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 1126; **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 643, 649). Bei längerem Kochen von Schwefelkohlenstoff mit Anilin, zweckmäßig in alkoh. Lösung, entsteht Thiocarbanilid (A. W. HOFMANN, *A.* **57**, 266; **70**, 145). Diese Reaktion wird durch Anwesenheit einer kleinen Menge Schwefel wesentlich beschleunigt (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246). In gleicher Weise wirkt ein Zusatz von Kaliumhydroxyd (WEITH, *B.* **6**, 967). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd (3%ig) auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol.-Gew. Anilin bildet sich glatt Thiocarbanilid (v. BRAUN, *B.* **33**, 2726; vgl. *B.* **35**, 824). Läßt man Chlorschwefel auf ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Anilin einwirken, so bildet sich zunächst Thiocarbanilid (CLAUS, KRALL, *B.* **4**, 99; EDELEANU, *Bl.* [3] **5**, 174), dann N.N'.N''-Triphenyl-guanidin $C_6H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$ und Phenylsenföl (CL., KR.). Bei der Behandlung von Anilin und Schwefelkohlenstoff mit Jod oder Kaliumpersulfat entsteht neben wenig Phenylsenföl die Verbindung

[1]) Diese schon von RATHKE angenommene Konstitution wird von JOHNSON, HEMINGWAY (*Am. Soc.* **38** [1916], 1860) bestätigt.

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N - C:N\cdot C_6H_5 \\ SC\cdot S\cdot S\end{matrix}$ (Syst. No. 4445) (v. BRAUN, *B.* **35**, 824, 825). Tetramethylammoniumhydroxyd gibt beim Stehen mit Anilin und Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung eine Verbindung aus Thiocarbanilid und Tetramethylammoniumdithiocarbanilat $(C_6H_5\cdot NH)_2CS + C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot N(CH_3)_4$ (LOSANITSCH, *B.* **40**, 2977). Beim Kochen äquimolekularer Mengen Kaliumxanthogenat (Bd. III, S. 209) und Anilin in alkoh. Lösung erhält man dithiocarbanilsaures Kalium neben Thiocarbanilid (RATHKE, *B.* **11**, 959). O-Äthyl-thiokohlensäure-disulfid (Bd. III, S. 214) liefert bei Behandlung mit Anilin Monothiocarbanilsäure-O-äthylester $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ und Äthylxanthogensäure, die bei Anwesenheit von überschüssigem Anilin zum Teil in Thiocarbanilid übergeht (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 773). Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester-[acetyl-imid] (Bd. III, S. 220) reagiert mit Anilin unter Bildung von S-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isothioharnstoff (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 412). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von trithiokohlensaurem Kalium (Bd. III, S. 222) und Anilin auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot N:CH\cdot S\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1607) (TARUGI, MAGRI, *G.* **39** I, 417). Beim Erhitzen von Trithiokohlensäure-diäthylester (Bd. III, S. 224) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung entsteht Thiocarbanilid (HUSEMANN, *A.* **123**, 70). Phenylselensenföl reagiert mit Anilin in äther. Lösung unter Bildung von N.N'-Diphenyl-selenharnstoff (STOLTE, *B.* **19**, 2351).

Durch Einw. von Glykolsäure (Bd. III, S. 228) auf Anilin erhält man Glykolsäure-anilid (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **276**, 50). Glykolsäurenitril liefert beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Anilin in wäßr. oder wäßrig-alkoholischer Lösung Anilinoacetonitril (Syst. No. 1646) (Höchster Farbw., D. R. P. 138098; *C.* **1903** I, 208). Durch Einw. von Rhodanessigsäure (Bd. III, S. 250) auf Anilin in Äther (KLASON, *B.* **14**, 732; vgl. RIZZO, *G.* **26** I, 359) oder durch Umsetzung von rhodanessigsaurem Kalium mit salzsaurem Anilin (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 173) erhält man Carbaminyl-thioglykolsäure-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 1646). Kocht man das Anilinsalz der Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure mit Wasser, so entsteht neben Thioglykolsäure N-Phenyl-rhodaninsäure $C_6H_5\cdot N\langle\begin{matrix}CO\cdot CH_2 \\ CS\cdot S\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **76**, 268). Bei längerem Erhitzen von Milchsäure mit Anilin oder beim Erhitzen von Milchsäureäthylester mit der äquimolekularen Menge Anilin im Druckrohr auf 150—160° bildet sich Milchsäure-anilid (Syst. No. 1647) (LEIPEN, *M.* **9**, 48). Durch Erhitzen von Milchsäure mit Anilin und Zinkchlorid, zweckmäßig unter Zusatz von Sand, erhält man 3-Äthyl-indol (Syst. No. 3071) neben Chinaldin und Tetrahydrochinaldin (?) (PICTET, DUPARC, *B.* **20**, 3415). Bei gelindem Sieden von Milchsäure mit Anilin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure entsteht Chinaldin (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 2007). Beim Erwärmen von Milchsäure-nitril (Bd. III, S. 284) mit Anilin und Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100° entsteht α-Anilino-propionsäure-nitril (TIEMANN, STEPHAN, *B.* **15**, 2035).

Das Anilinsalz der Salicylsäure (Bd. X, S. 43) zerfällt in der Hitze in CO_2, Phenol und Anilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 441; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 73). Nach dem Erhitzen von Salicylsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 200—210° wurde auch etwas Salicylsäure-anilid nachgewiesen (LIMPRICHT, *B.* **22**, 2907). Beim Erwärmen von Salicylsäure mit der äquimolekularen Menge Anilin bei Gegenwart von Phosphortrichlorid entsteht Salicylsäure-anilid in guter Ausbeute (WANSTRAT, *B.* **6**, 336; KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 442). Salicylsäuremethylester liefert beim Kochen mit überschüssigem Anilin unter Verwendung völlig trockner Materialien reichlich Methylanilin und Phenol, bei Verwendung ungetrockneter Materialien daneben auch etwas Salicylsäureanilid (TINGLE, *Am.* **24**, 58). Beim Kochen von Salicylsäurephenylester mit Anilin erhält man glatt Salicylsäure-anilid (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 547). Das Anilinsalz der 3-Oxy-benzoesäure spaltet sich beim Erhitzen in die Bestandteile; daneben entsteht wenig 3-Oxy-benzoesäure-anilid (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 442). Durch längeres Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 200—210° erhält man reichlich 3-Oxy-benzoesäure-anilid (LIMPRICHT, *B.* **22**, 2907). In guter Ausbeute entsteht diese Verbindung durch Behandlung äquimolekularer Mengen von 3-Oxy-benzoesäure und Anilin mit Phosphortrichlorid (KU., *J. pr.* [2] **16**, 442). Das Anilinsalz der 4-Oxy-benzoesäure gibt beim Erhitzen hauptsächlich Anilin, Phenol und Kohlendioxyd, daneben etwas 4-Oxy-benzoesäure-anilid (KU., *J. pr.* [2] **16**, 441; vgl. CAZENEUVE, *C. r.* **115**, 182; *Bl.* [3] **15**, 76; LI., *B.* **22**, 2907). Erwärmt man 4-oxy-benzoesaures Anilin mit Phosphortrichlorid, so erhält man 4-Oxy-benzoesäure-anilid (KU., *J. pr.* [2] **16**, 442). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Mandelsäure mit Anilin auf 180—190° entsteht Mandelsäure-anilid (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 123). Bei der Einw. von Acetylmandelsäure-chlorid auf 2 Mol.-Gew. Anilin in äther. Lösung bildet sich Acetylmandelsäure-anilid (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 61). Erhitzt man Mandelsäure-nitril mit der äquimolekularen Menge Anilin und wenig Alkohol im verschlossenen Gefäß auf 100°, so bildet sich α-Anilino-phenylessigsäure-nitril (TIEMANN, PIEST, *B.* **15**, 2028). Im offenen Gefäß erfolgt diese Reaktion bei Zimmertemperatur oder schneller bei

50—60°, wenn man als Kondensationsmittel etwas Kaliumcyanid oder noch besser Natriumacetat hinzufügt (KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER, *B.* **37**, 4079). α-Rhodan-phenylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 213) reagiert beim Erwärmen mit Anilin unter Bildung von Diphenylpseudothiohydantoin $C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CO-N\cdot C_6H_5}_{S-C:NH}$ (Syst. No. 4298) (WHEELER, *Am.* **28**, 353). 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) liefert beim Kochen mit überschüssigem Anilin 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (Syst. No. 1647), 3-Anilino-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1907) und 3-Anilino-naphthoesäure-(2)-anilid (Syst. No. 1907) (SCHÖPFF, *B.* **25**, 2741). Schmilzt man berechnete Mengen 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Anilin zusammen und behandelt die etwas abgekühlte Schmelze mit Phosphortrichlorid, so erhält man als einziges Reaktionsprodukt 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (SCHÖ., *B.* **25**, 2744). Erwärmt man 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Anilin in Gegenwart von Natriumdisulfitlösung auf dem Wasserbade, so resultiert Phenyl-β-naphthylamin (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1013; BU., *J. pr.* [2] **71**, 446). Verschmilzt man 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Anilin und Zinkchlorid bei 200—220°, so erhält man 2.3-Benzo-acridon $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_{10}H_6$ [Strukturformel] (Syst. No. 3190) (SCHÖ., *B.* **28**, 2590).

Beim Erhitzen von Anilin mit Benzilsäure (Bd. X, S. 342) auf 180—200° entsteht eine Verbindung $C_{50}H_{49}O_5N_3$ (S. 134) (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **78**, 47).

Aus tartronsaurem Anilin bildet sich bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid Dichloracetanilid (RÜGHEIMER, *B.* **18**, 2978). Beim Erwärmen von Äthoxymalonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 416) mit ca. 3 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade erhält man Äthoxymalonsäure-dianilid und Anilinomalonsäure-dianilid (F: 246—247°) (W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 553). Erhitzt man $1^1/_2$ Mol.-Gew. Äpfelsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin mehrere Stunden zu gelindem Sieden, so entstehen Malanilid (Syst. No. 1649) und Malanil (Syst. No. 3240) (ARPPE, *A.* **96**, 107; vgl. BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2040). Saures äpfelsaures Anilin liefert bei der Destillation, die zweckmäßig unter stark vermindertem Druck ausgeführt wird, Maleinanil (Syst. No. 3202) und Anilinosuccinanil (Syst. No. 3427) (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 140, 154; vgl. MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 280; TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1239). Erhitzt man saures äpfelsaures Anilin mit der gleichen Menge Phosphorpentoxyd bis zum beginnenden Schmelzen, so bildet sich Maleinanil (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 346). Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 469) reagiert mit Anilin bei kurzem Erwärmen unter Bildung von Anilinomethylen-malonsäure-diäthylester bezw. Phenyliminomethyl-malonsäure-diäthylester (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 77). Erhitzt man saures weinsaures Anilin, so bildet sich Tartranilsäure (Syst. No. 1650) (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2047; ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566) bezw. Tartranil $\begin{matrix}HO\cdot HC\cdot CO\\ HO\cdot HC\cdot CO\end{matrix}\rangle N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3241) und wenig Tartranilid (Syst. No. 1650) (ARPPE, *A.* **93**, 352; POLIKIER, *B.* **24**, 2959). Tartranil erhält man zweckmäßig durch 4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Weinsäure mit 2 Tln. Anilin auf 180° (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1365), Tartranilid durch Kochen von 1 Tl. Weinsäure mit 5 Tln. Anilin (Po., *B.* **24**, 2959; FR., SL., *Soc.* **83**, 1355). Mehrstündiges Kochen von Weinsäure-diäthylester mit 6 Mol.-Gew. Anilin gibt Tartranilsäure-äthylester (Syst. No. 1650) neben Tartranilid (TINGLE, *Am.* **24**, 53). Beim längeren Erhitzen von Citronensäure (Bd. III, S. 556) mit Anilin auf 140—150° erhält man Citronensäure-anil $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N-CO\\ OC\cdot CH_2\end{matrix}\rangle C\langle{}^{OH}_{CH_2\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 3372), Citronensäure-anil-anilid (Syst. No. 3372) und Citronensäure-trianilid (Syst. No. 1650) (PEBAL, *A.* **82**, 85). Citronensäure-anil entsteht auch beim Schmelzen des Monoanilinsalzes der Citronensäure (PE., *A.* **82**, 92; ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566). Behandelt man Citronensäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man nach SKINNER, RUHEMANN (*Soc.* **55**, 235; vgl. PE., *A.* **98**, 71) eine Verbindung $C_6H_6O_5Cl_2$ [$HO_2C\cdot CH_2\cdot CCl(CO_2H)\cdot CH_2\cdot COCl$ (?)] (Bd. III, S. 561), die bei Einw. von Anilin Aconitsäure-anil-anilid $C_6H_5\cdot N\langle{}^{CO\cdot CH}_{CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3367) liefert (SK., RU., *Soc.* **55**, 237; vgl. PE., *A.* **98**, 79). Citronensäure-dianilid (Syst. No. 1650) bildet sich, wenn man auf das Acetylderivat des Citronensäureanhydrids (Syst. No. 2625) 2 Mol.-Gew. Anilin in Chloroform einwirken läßt (KLINGEMANN, *B.* **22**, 985). Läßt man diese Reaktion unter Verwendung von $2^1/_2$ Mol.-Gew. Anilin in trocknem Äther vor sich gehen, so fällt zunächst eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_7N_2$ (Anilinsalz des Acetylcitronensäure-monoanilids?) aus, die beim Erwärmen in äther. Anilinlösung auf den Siedepunkt des Äthers Citronensäure-dianilid abscheidet (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* **61**, 1006). Behandelt man das Acetylderivat des Citronensäureanhydrids in Äther mit mehr als 4 Mol.-Gew. Anilin, so erhält man Citronensäure-dianilid, sein Anilinsalz und Citronensäure-anil-anilid (BERTRAM, *B.* **38**, 1623). Beim Erhitzen des Anilinsalzes der Schleimsäure (Bd. III, S. 581) auf 115—120° entsteht Schleimsäure-dianilid (Mucanilid)

(KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 141). Beim Erhitzen des schleimsauren Anilins auf 240° bilden sich neben wenig 1-Phenyl-pyrrol und Anilin das Anilinsalz und Anilid der 1-Phenyl-pyrrol-carbonsäure-(2) und das Anilinsalz der 1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) (PICTET, STEINMANN, *B.* **35**, 2532; *C.* **1902** I, 1297). Bei der trocknen Destillation des schleimsauren Anilins entstehen schließlich Anilin, 1-Phenyl-pyrrol (KÖ., *J. pr.* [2] **6**, 147), Carbanilid (FEIST, *B.* **35**, 1654 Anm.), 1-Phenyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-anilid (PI., ST.) und die Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 134) (KÖ., *J. pr.* [2] **8**, 151; LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 933). 1-Phenyl-pyrrol und die Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ wurden auch bei der trocknen Destillation des zuckersauren Anilins erhalten (ALTMANN, zitiert von LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 933).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-carbonsäuren und ihren Derivaten. Anilin und Glyoxylsäure (Bd. III, S. 594) reagieren in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung des Anilinsalzes der Phenylimino-essigsäure (Syst. No. 1652) (HELLER, *A.* **332**, 255, 277; *B.* **41**, 4266; *A.* **375** [1910], 286; vgl. PERKIN, DUPPA, *Soc.* **21**, 200; BÖTTINGER, *B.* **11**, 1559; *A.* **198**, 222; OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3029). Mischt man äquimolekulare Mengen von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) und Anilin in absol.-ätherischer Lösung, so scheidet sich zunächst Brenztraubensäure-anil aus, später α-Phenylimino-γ-anilino-n-valeriansäure $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1663) (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 463, 468; vgl. BÖTTINGER, *A.* **188**, 336; OTT, *M.* **26**, 346). Letztere Verbindung erhält man in kleiner Menge auch beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit 5—6 Tln. Anilin (BÖTTINGER, *B.* **17**, 996; vgl. SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 450, 456). Beim Kochen von Brenztraubensäure mit Anilin und Wasser bildet sich 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3258) (BÖTTINGER, *B.* **10**, 1519; SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 446). Erwärmt man 50 g Anilin, gelöst in 150 g absol. Alkohol, mit 100 g Brenztraubensäure, fügt nach Beendigung der Kohlendioxydentwicklung 50 g Formalinlösung hinzu und erwärmt weiter unter Ersatz des verdunsteten Alkohols, so erhält man Hydroglaukoninsäure $HC\left[C_6H_3<\begin{matrix}C(CO_2H):CH\\ NH\text{——}CH \cdot CH_3\end{matrix}\right]_3$ (Syst. No. 3931) (DOEBNER, KALTWASSER, *B.* **31**, 689). Bei der Einw. äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf Anilin in siedend alkoholischer Lösung entstehen 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) und wenig β-Phenylimino-N.α'-diphenyl-α-pyrrolidon $C_6H_5 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2\text{——}C:N \cdot C_6H_5\\ N(C_6H_5) \cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3221); letztere Verbindung ist alleiniges Reaktionsprodukt, wenn man in ätherischer Lösung in der Kälte arbeitet (DOEBNER, GIESEKE, *A.* **242**, 290; vgl. v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 487; SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **12**, 17; BORSCHE, *B.* **41**, 3886). Läßt man eine alkoh. Lösung von 52 g Anilin zu einer absol.-alkoh. Lösung von 75 g Zimtaldehyd und 50 g Brenztraubensäure fließen und kocht 4—5 Stdn., so bildet sich 2-Styryl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3266); in äther. Lösung entsteht neben dieser Verbindung β-Phenylimino-N-phenyl-α'-styryl-α-pyrrolidon (Syst. No. 3222) (DOE., PETERS, *B.* **22**, 3007; vgl. v. GA.-THU., *M.* **20**, 487; SIMON, COND., *A. ch.* [8] **12**, 17; BOR., *B.* **41**, 3886). Bei vorsichtigem Mischen äquimolekularer Mengen von Brenztraubensäure-äthylester und Anilin erhält man β-Phenylimino-α'-methyl-N-phenyl-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-äthylester neben 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3258) (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 478; *A. ch.* [7] **9**, 490; vgl. *C. r.* **144**, 140 Anm.; **147**, 126). Bei der Einw. von Formylessigsäure-äthylester (β-Oxy-acrylsäure-äthylester; Bd. III, S. 627) auf Anilin in verd. Essigsäure erhält man β-Phenylimino-propionsäure-äthylester bezw. β-Anilino-acrylsäure-äthylester (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1051; vgl. REISSERT, *B.* **26**, 1759). Cyanacetaldehyd (Bd. III, S. 628) liefert mit Anilin β-Phenylimino-propionsäure-nitril bezw. β-Anilino-acrylsäure-nitril (Syst. No. 1652) (CLAISEN, *B.* **36**, 3666). Bei 20-stdg. Erhitzen von Cyanacetaldehyd mit überschüssigem Anilin auf 300—320° entsteht β.β-Dianilino-propionsäure-nitril (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 181). Aus äquimolekularen Mengen Acetessigester (Bd. III, S. 632) und Anilin erhält man schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade, das Anil des Acetessigesters bezw. β-Anilino-crotonsäure-äthylester (CONRAD, LIMPACH, *B.* **20**, 944; KNORR, *B.* **20**, 1397; *A.* **236**, 73). Erhitzt man das Gemisch aber im Druckrohr 3—4 Stdn. auf 130—140°, so resultiert Acetessigsäureanilid (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1169; vgl. KNORR, *A.* **238**, 75; ROOS, *B.* **21**, 624). Bei stärkerem Erhitzen von Acetessigester mit Anilin entsteht neben Alkohol und Aceton Carbanilid (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* **6**, 1098; KNORR, *A.* **236**, 72). Beim Erwärmen von 1 Tl. β-Brom-lävulinsäure (Bd. III, S. 676) mit 3 Tln. Anilin auf höchstens 100° erhält man neben anderen Produkten 2.3-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071) (WOLFF, *B.* **20**, 429; **21**, 123). Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) reagiert in alkoh. Lösung bei guter Kühlung mit 1 Mol.-Gew. Anilin unter Bildung des Anils $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$; mit 2—3 Mol.-Gew. Anilin erhält man β-Brom-α.γ-bis-phenylimino-buttersäure $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHBr \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (bezw. desmotrope Form) (Syst. No. 1653), mit 5—6 Mol.-Gew. Anilin das Anilinsalz dieser Säure (SIMONIS, *B.* **34**, 512; vgl. LIEBERMANN, *B.* **30**, 694). Läßt man die Einw. von 2 Mol.-Gew. Anilin auf Mucobromsäure in alkoh. Lösung in der Wärme vor sich gehen, so bildet sich das Dianil des Brom-

malondialdehyds $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CHBr\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. α-Brom-β-anilino-acrolein-anil $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CBr:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (S. 203) (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4645; vgl. SIMONIS, *B.* **34**, 514). Einw. von Perchloracetylacrylsäurechlorid auf Anilin s. Bd. III, S. 733. Aus Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester (Bd. III, S. 734) erhält man bei Einw. von Anilin in Äther Äthylmalonsäureäthylester-anilid (STAUDINGER, BEREZA, *B.* **42**, 4918).

Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) mit einer alkoh. Lösung von überschüssigem Anilin bildet sich das Anil der Phthalaldehydsäure (Syst. No. 1652) (RACINE, *A.* **239**, 89). β-Benzoyl-acrylsäure addiert bei Gegenwart von Sodalösung Anilin unter Bildung von α(?)-Anilino-β-benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1916) (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 509). Beim Erhitzen von β-Benzoyl-acrylsäure mit Anilin, Nitrobenzol und Salzsäure entsteht 4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3265) (KOENIGS, JAEGLÉ, *B.* **28**, 1049). Benzalacetessigester vereinigt sich mit Anilin zu α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (F: 106—107°) (Syst. No. 1916) (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1177; RU., *Soc.* **85**, 1454). 2-Benzoyl-benzoesäure liefert beim Kochen mit 3 Tln. Anilin das Pseudoanilid der 2-Benzoyl-benzoesäure (F: 221°) (Syst. No. 1652) und eine Verbindung $C_{40}H_{28}O_3N_2$ (Syst. No. 1652 bei 2-Benzoyl-benzoesäure-pseudoanilid) (H. MEYER, *M.* **28**, 1214, 1221). 2-Benzoyl-benzoesäure-chlorid (dargestellt mit PCl_5) gibt mit Anilin das bei 195° schmelzende Anilid der 2-Benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1652) (H. M., *M.* **28**, 1226. 1235). 4-Benzoyl-benzoesäure liefert beim Kochen mit Anilin nur das Anilinsalz der 4-Benzoyl-benzoesäure (H. M., *M.* **28**, 1225). Desylessigsäure reagiert mit Anilin beim Erhitzen unter Bildung von N.α'.β'-Triphenyl-α-pyrrolon (Syst. No. 3188) und der entsprechenden Dipyrryl-Verbindung

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\cdot C\text{———} & CH\text{—}HC & \text{———}C\cdot C_6H_5 \\ \| & | \quad\quad | & \| \\ C_6H_5\cdot C\diagdown N(C_6H_5)\diagup CO & OC\diagdown N(C_6H_5)\diagup & C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3609) (KLINGEMANN, *A.* **269**, 141).

Bei der Einw. von α.β-Dioxo-buttersäure-methylester (Bd. III, S. 743) auf 2 Mol.-Gew. Anilinacetat in wäßr. Lösung entsteht das Dianilinderivat $CH_3\cdot C(NH\cdot C_6H_5)_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CO\cdot C(NH\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1653) (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **33**, 483). Campheroxalsäure-äthylester (Bd. X, S. 800) gibt mit 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung bei 100° den Äthylester (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **23**, 226; J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 379), mit 2 Mol.-Gew. bei 130° das Anilid der Phenylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 1653) (J. B. T., A. T., *Am.* **21**, 256; J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 379). Bei mehrstündigem Erwärmen von Benzoylbrenztraubensäure mit 1 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung erhält man das Monoanil $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (BRÖMME, CLAISEN, *B.* **21**, 1134). Erwärmt man äquimolekulare Mengen Benzoylbrenztraubensäure, Anilin und Benzaldehyd in alkoh. Lösung, so entsteht 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-benzoyl-pyrrolidin (Syst. No. 3237) (BORSCHE, *B.* **42**, 4084). Beim Kochen von Acetonyl-benzoyl-essigsäure-äthylester mit Anilin in Eisessiglösung entsteht 2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3259) (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1928).

Setzt man zu einer wäßr. Lösung von 1,8 g dioxymalonsaurem Natrium (Bd. III, S. 766) 3,6 g Anilin und 1,2 g Eisessig, so erhält man das Anilinsalz der Dianilinomalonsäure $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO_2H)_2 + 2C_6H_5\cdot NH_2$ (Syst. No. 1654) (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 1820). Oxomalonsäure-dimethylester reagiert mit der äquimolekularen Menge Anilin in trocknem Äther unter Bildung von Anilinotartronsäure-dimethylester $C_6H_5\cdot NH\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1654) (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **31**, 1057). Beim 24-stdg. Stehen von Dioxymalonsäure-dimethylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin in verd. Essigsäure bei Zimmertemperatur erhält man Dianilinomalonsäure-dimethylester (SCHMITT, *C. r.* **141**, 48; *A. ch.* [8] **12**, 429). Das Pyridinsalz des Oxalessigsäure-anhydrids (bezw. Oxymaleinsäure-anhydrids) (Syst. No. 2490) gibt beim Übergießen mit Anilin unter Abspaltung von CO_2 Brenztraubensäure-anilid (Syst. No. 1652) (WOHL, ÖSTERLIN, *B.* **34**, 1146). Trägt man 2 g des Pyridinsalzes in eine —20° kalte Lösung von 4 ccm Anilin in 5 ccm absol. Alkohol ein und gießt die entstandene Lösung rasch in 16 ccm 5n-Salzsäure, so erhält man Oxymaleinanilsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1654); bringt man 1 g des Pyridinsalzes zu einer —20° kalten Lösung von 2 ccm Anilin in 5 ccm absol. Alkohol und gießt die entstandene Lösung in einen Überschuß ca. 10 ccm gut gekühlter 10n-Schwefelsäure, so resultiert Oxyfumaranilsäure (Syst. No. 1654) (WOHL, *B.* **40**, 2289; WO., LIPS, *B.* **40**, 2296, 2297). Versetzt man 2 Tle. Oxalessigester (Bd. III, S. 782) bei 0° mit 1 Tl. Anilin, so erhält man das Anil $C_2H_5\cdot CO_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot CO_2\cdot C(NH\cdot C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1654) (W. WISLICENUS, SPIRO, *B.* **22**, 3348). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Oxalessigester mit 2 Mol.-Gew. Anilin im Druckrohr auf 130—150° bildet sich Phenylimino-succinanil

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:C\cdot CO \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad H_2C\cdot CO \end{array}\!\!>N\cdot C_6H_5 \text{ bezw. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot CO \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad HC\cdot CO \end{array}\!\!>N\cdot C_6H_5$$

(Syst. No. 3237) (WI., SPI., *B.* **22**, 3350). Erhitzen äquimolekularer Mengen Oxalessigester, Anilin und Benzaldehyd auf 100° liefert 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3367)

(R. SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 603; SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 211; *A. ch.* [8] **12**, 50). Äquimolekulare Mengen Acetondicarbonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 791) und Anilin reagieren bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von β-Phenylimino-glutarsäure-diäthylester bezw. β-Anilino-glutaconsäure-diäthylester (Syst. No. 1654) (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3439, 3442). EMERY (*B.* **23**, 3764) erhielt durch Einw. von (überschüssigem ?) Anilin auf Acetondicarbonsäure-diäthylester bei Zimmertemperatur, Beseitigung des abgeschiedenen Wassers und Abdestillieren flüchtiger Produkte im Vakuum eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_2N_2$ (Syst. No. 1654). Bei 24-stdg. Erhitzen von 100 g Acetondicarbonsäure-diäthylester mit 60 g Anilin im Druckrohr auf 100° bilden sich Acetondicarbonsäure-dianilid, Acetondicarbonsäure-äthylester-anilid und β-Phenylimino-glutarsäure-äthylester-anilid bezw. β-Anilino-glutaconsäure-äthylester-anilid (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3440, 3443). Läßt man α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester mit der äquimolekularen Menge Anilin mehrere Tage stehen und destilliert dann flüchtige Produkte im Vakuum ab, so erhält man 1-Phenyl-6-oxo-2-methyl-pyridin-tetrahydrid-(1.4.5.6)-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{array}{l} H_2C—CH_2—C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3366) (EMERY, *Am.* **13**, 353). Diacetbernsteinsäure-diäthylester kondensiert sich mit Anilin in essigsaurer Lösung zu 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3276) (KNORR, *B.* **18**, 303). Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 915) liefert beim Erwärmen mit der dreifachen Menge Anilin auf dem Wasserbade 1-Phenyl-2.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-pyrrol (Syst. No. 3297) (BAUMANN, *B.* **20**, 1487).

Beispiele für die Einwirkung von Sulfinsäuren und ihren Derivaten. Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade 4-Amino-diphenylsulfoxyd (Syst. No. 1853); verwendet man statt Anilin salzsaures Anilin, so entsteht hauptsächlich 4-Amino-diphenylsulfid (HINSBERG, *B.* **39**, 108). Auch Benzolsulfinsäure-anhydrid gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin unter Ausschluß von Wasser auf dem Wasserbade 4-Amino-diphenylsulfoxyd (KNOEVENAGEL, POLACK, *B.* **41**, 3330). Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Anilin auf ca. 215° erhält man neben einem blauen Farbstoff und etwas Toluol [4-Amino-phenyl]-p-tolyl-sulfid und p-toluolsulfonsaures Anilin (v. MEYER, *C.* **1901** I, 456; *J. pr.* [2] **93**, 178; vgl. HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 216).

Beispiele für die Einwirkung von Sulfonsäuren und ihren Derivaten. Äthansulfonsäure-chlorid (Bd. IV, S. 6) reagiert mit Anilin in Benzollösung unter Bildung von Äthansulfonsäure-anilid (Syst. No. 1665) (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3481). Beim Erhitzen des Anilinsalzes der β-Chlor-äthan-α-sulfonsäure mit überschüssigem Anilin und wasserfreiem Äther auf 130° (LEYMANN, *B.* **19**, 871) oder mit Anilin und etwas Wasser auf 160° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 415) erhält man β-Anilino-äthan-α-sulfonsäure (N-Phenyl-taurin) (Syst. No. 1660). Bei der Einw. von β-Chlor-äthan-α-sulfonsäure-chlorid auf Anilin in Äther entstehen β-Anilino-äthan-α-sulfonsäure-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1665), nicht näher untersuchtes β-Chlor-äthan-α-sulfonsäure-anilid $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ und Äthylensulfonsäure-anilid $CH_2:CH\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1665) (LEYMANN, *B.* **19**, 869; vgl. AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3470). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzolsulfonsäure-äthylester (Bd. XI, S. 30) und Anilin auf 100° erhält man benzolsulfonsaures Äthylanilin (Höchster Farbw., D. R. P. 112177; *Frdl.* **6**, 79; *C.* **1900** II, 701). Benzolsulfochlorid reagiert mit Anilin unter Bildung von Benzolsulfonsäure-anilid (CHIOZZA, BIFFI, *A.* **91**, 107; GERICKE, *A.* **100**, 217). Mit viel Benzolsulfochlorid erhält man in Gegenwart von Alkali Dibenzolsulfonyl-anilin (SSOLONINA, Ж. **31**, 649; *C.* **1899** II, 868). Bei der Einw. von 186 Tln. p-Toluolsulfonsäure-methylester auf 93 Tle. Anilin bildet sich Methylanilin neben etwas Dimethylanilin (Höchster Farbw., D. R. P. 112177; *Frdl.* **6**, 79; *C.* **1900** II, 701). Bei längerem Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[o-nitro-phenyl]-ester mit Anilin und wasserfreiem Natriumacetat entsteht o-Nitro-diphenylamin (ULLMANN, NÁDAI, *B.* **41**, 1872; UL., D. R. P. 194951; *C.* **1908** I, 1115). Schüttelt man 10 g Anilin unter Zusatz von 25 g Wasser mit 20,5 g p-Toluolsulfochlorid und 82 ccm 10%iger Natronlauge und versetzt die erhaltene Lösung mit 10 ccm Dimethylsulfat, so erhält man p-Toluolsulfonsäure-methylanilid (UL., *A.* **327**, 110).

Methandisulfonsäure-dichlorid (Bd. I, S. 579) liefert beim Kochen mit Anilin in Chloroformlösung Methandisulfonsäure-dianilid (Syst. No. 1665) (SCHROETER, HERZBERG, *B.* **39**, 3392; BAYER & Co., D. R. P. 171935; *Frdl.* **8**, 20; *C.* **1906** II, 572). Bei der Einw. von Äthan-α.β-bis-[sulfonsäure-chlorid] (Bd. IV, S. 11) auf 3 Mol.-Gew. Anilin in Benzol entsteht Äthylensulfonsäureanilid $CH_2:CH\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3467, 3474; vgl. KOHLER, *Am.* **19**, 746).

Das Anilinsalz der p-Phenolsulfonsäure zerfällt beim Erhitzen in Phenol und Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (KOPP, *B.* **4**, 978; vgl. PRATESI, *B.* **4**, 970). Einw. von Anilin auf 1 Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) s. Bd. XI, S. 272. Erhitzt man das Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Anilin und salzsaurem Anilin einige Zeit auf 190—200°,

so entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6), neben wenig Phenyl-β-naphthylamin; bei langem Erhitzen wird letztere Base das Hauptprodukt (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 38424; *Frdl.* **1**, 417). Durch Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit überschüssigem Anilin und Natriumdisulfitlösung, am besten bei Gegenwart von Dimethylanilin, erhält man N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1013; *J. pr.* [2] **71**, 436, 447, 449). Beim Erhitzen von 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 140—160° entsteht 7-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (LEVINSTEIN, D. R. P. 99339; *C.* **1866** I, 160).

Einw. von Acetaldehyddisulfonsäure auf Anilin s. S. 83. Schüttelt man das Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) in wäßr. Lösung mit der gleichen Menge Anilin, so erhält man 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (S. 223) (BÖNIGER, *B.* **27**, 25; Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 109273; *Frdl.* **5**, 347; *C.* **1900** I, 1253). Erhitzt man das Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit Anilin in Eisessig oder mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120°, so entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (BÖNIGER, *B.* **27**, 28). Ebendiese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4) mit Anilin (WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3162). Kocht man das Ammoniumsalz der Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) mit Anilin und Alkohol und säuert an, so erhält man 3-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(1)-sulfonsäure-(2) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1928) (SEIDEL, *B.* **25**, 427). Erhitzt man das Anilinsalz der Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-sulfonsäure-(2) mit überschüssigem Anilin im Druckrohr auf 130—140°, so entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (CONRAD, FISCHER, *A.* **273**, 113). 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) liefert beim Erhitzen mit Anilin 8-Anilino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; *Frdl.* **6**, 310; *C.* **1600** II, 464).

Das neutrale Anilinsalz der Sulfoessigsäure (Bd. IV, S. 21) gibt beim Erhitzen auf höhere Temperatur das Anilinsalz des Sulfoessigsäure-anilids $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (Syst. No. 1660) (STILLICH, *J. pr.* [2] **74**, 53). Zweckmäßiger erhält man dieses Salz durch Erhitzen von Sulfoessigsäure (ca. 68%ig) mit $2^3/_4$ Mol.-Gew. Anilin auf 200° (STI.). Benzoesäurephenylester-o-sulfochlorid (Bd. XI, S. 373) reagiert mit Anilin unter Bildung von N-Phenyl-saccharin (Syst. No. 4277) (REMSEN, HUMPHREYS, *Am.* **30**, 306). Einw. von Anilin auf das stabile und auf das labile o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid s. Bd. XI, S. 375. o-Cyan-benzolsulfochlorid gibt mit der berechneten Menge Anilin o-Cyan-benzolsulfonsäure-anilid; erhitzt man o-Cyan-benzolsulfochlorid mit überschüssigem Anilin im Druckrohr auf 150°, so erhält man die Verbindung $C_6H_4<\substack{C(:N \cdot C_6H_5) \\ SO_2}>NH$ bezw. $C_6H_4<\substack{C(NH \cdot C_6H_5) \\ SO_2}>\!\!=N$ (Syst. No. 4277) neben der Verbindung $C_6H_4<\substack{C(:N \cdot C_6H_5) \\ SO_2}>N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4277) (JESURUN, *B.* **26**, 2292). o-Sulfamid-benzoesäure-methylester liefert beim Erhitzen mit Anilin o-Sulfamid-benzoesäure-anilid (REMSEN, DOHME, *Am.* 11, 346). Bei der Einw. von Anilin auf das Endoanhydrid der o-Sulfo-benzoesäure (Syst. No. 2742) in Äther entsteht das Anilinsalz des o-Sulfo-benzoesäure-anilids (SOHON, *Am.* **20**, 272).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-carbonsäuren und Amino-sulfonsäuren sowie ihren Derivaten. Äthyldichloramin (Bd. IV, S. 127) reagiert mit Anilin unter Bildung von 2.4-Dichlor-anilin, 2.4.6-Trichloranilin und Äthylamin (PIERSON, HEUMANN, *B.* **16**, 1049). Essigsäure-allylamid (Bd. IV, S. 208) liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge von salzsaurem Anilin auf 180° 1-Phenyl-2.5-dimethyl-dihydroglyoxalin $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \\ H_2C \text{———} N \end{matrix}$ (Syst. No. 3461) neben Acetanilid (CLAYTON, *B.* **26**, 1666).

Durch Oxydation äquimolekularer Mengen Diphenylamin und Anilin mit Permanganat bei Gegenwart von Natronlauge entsteht Chinon-dianil (S. 207) (BANDROWSKI, *M.* **7**, 382). Bei 1—2-stdg. Kochen von Phenylisocyanid (S. 191) mit Anilin entstehen N.N′-Diphenylformamidin (Syst. No. 1607) und Benzonitril (WEITH, *B.* **9**, 454; NEF, *A.* **270**, 281; vgl. WEITH, *B.* **6**, 213; WADE, *Soc.* **61**, 1604). Bringt man äquimolekulare Mengen Thionylanilin und Anilin in gewöhnlichem Alkohol mit Benzaldehyd zusammen, so entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_2H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (MICHAELIS, HERZ, *B.* **24**, 749; vgl. KNOEVENAGEL, KLUCKE, *B.* **37**, 4081; MAYER, *G.* **42** I [1912], 51. Beim Erwärmen von N-Nitroso-äthylanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin erhält man p-Äthylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) (NOELTING, WITT, *J.* **1663**, 786). Bei der Einw. von N-Nitroso-diphenylamin (Syst. No. 1666) auf stark überschüssiges Anilin bilden sich Diphenylamin, p-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172), Azophenin (Syst. No. 1874) (vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 683; *A.* **255**, 147; **256**, 257; HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1789) und mitunter Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (WITT,

B. **10**, 1309). p-Amino-azobenzol erhält man fast quantitativ, wenn man äquimolekulare Mengen von N-Nitroso-diphenylamin und salzsaurem Anilin, gelöst in der doppelten Menge Anilin, mehrere Stunden stehen läßt und schließlich gelinde erwärmt (WITT, *B.* **10**, 1310). Azophenin erhält man zweckmäßig durch Erhitzen gleicher Mengen von N-Nitroso-diphenylamin und salzsaurem Anilin mit überschüssigem Anilin auf 120—125° (WITT, *B.* **10**, 1311). Neben Diphenylamin und p-Amino-azobenzol kann man etwas p-Anilino-azobenzol nachweisen, wenn man die Einw. von N-Nitroso-diphenylamin auf Anilin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Zinkchlorid vor sich gehen läßt (HENRIQUES, *B.* **17**, 2672). N-Nitroso-acetanilid reagiert mit Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung von Diazoaminobenzol; läßt man N-Nitroso-acetanilid auf überschüssiges Anilin in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von alkoh. Kali einwirken, so erhält man Bis-diazobenzol-anilid $(C_6H_5\cdot N_2)_2N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2251) (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 703; VIGNON, *C. r.* **140**, 93; *Bl.* [3] **33**, 233; vgl. v. PE., FR., *B.* **27**, 656). Phosphorigsäure-chlorid-anil $C_6H_5\cdot N{:}P\cdot Cl$ reagiert in Benzol mit Anilin unter Bildung von — nicht analysiertem — Phosphorigsäure-anilid-anil $C_6H_5\cdot N{:}P\cdot NH\cdot C_6H_5$, das durch Lösen in Anilin und Fällung der Lösung mit Äther eine Verbindung $C_{12}H_{13}ON_2P$ (F: 152—153°) liefert (MICHAELIS, SCHROETER, *B.* **27**, 495). Bei gelindem Erwärmen von p-Nitroso-dimethylanilin mit der gleichen Menge Anilin in Alkohol entsteht ein Additionsprodukt von 2 Mol. p-Nitroso-dimethylanilin und 1 Mol. Anilin (SCHRAUBE, *B.* **8**, 617). Beim Erwärmen von p-Nitroso-dimethylanilin mit überschüssigem Anilin in Eisessiglösung auf ca. 80° entsteht Azophenin neben p-Amino-dimethylanilin (WITT, *B.* **20**, 1539; vgl. KIMICH, *B.* **8**, 1032). Erwärmt man äquimolekulare Mengen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und Anilin in alkoh. Lösung, so bilden sich 4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) und das Safranin nebenstehender Formel, vgl. *Schultz, Tab.* No. 680 (Syst. No. 3745) (BARBIER, VIGNON, *Bl.* [2] **48**, 637; vgl. NIETZKI, *B.* **29**, 1356). Erhitzt man salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin mit Anilin bei Gegenwart von konz. Salzsäure oder einem anderen Kondensationsmittel erst auf 90°, dann nach Beendigung der Reaktion noch längere Zeit auf 120°, so entsteht ein graublauer Farbstoff (Farbwerke Griesheim, D. R. P. 58345; *Frdl.* **2**, 162, 562). Durch Erwärmen von p-Nitroso-diphenylamin (Chinon-anil-oxim) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade erhält man Azophenin, neben p-Amino-diphenylamin und etwas Indulin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2480; vgl. IKUTA, *A.* **243**, 285). Erhitzt man p-Nitroso-diphenylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin, evtl. unter Zusatz von Alkohol, auf 120—140°, so bilden sich reichlich Induline (O. FI., HEPP, *B.* **20**, 2484). Erwärmt man p-Nitroso-diphenylamin mit salzsaurem Anilin und Wasser auf dem Wasserbade, so entsteht das salzsaure Salz des einfachsten Mauveins (Phenylsafranin; s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3745) neben Indulin und Anilinschwarz (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 2620; vgl. *A.* **288**, 198). N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin reagiert mit Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung von 2.4.6-Trinitro-diphenylamin (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 108).

$H_2N\cdot$ [Phenazinium] $\cdot N(CH_3)_2$; N, N; Cl C_6H_5

$C_6H_5\cdot NH\cdot$ [Phenazinium] $\cdot NH_2$; N, N; Cl C_6H_5

Oxydiert man toluidinhaltiges Anilinsulfat in wäßr. Lösung mit Kaliumdichromat (PERKIN, *J.* **1859**, 756; **1893**, 420; *Soc.* **35**, 717) oder mit Kaliumpermanganat (WILLIAMS, *J.* **1859**, 759) oder mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (PRICE, *J.* **1859**, 759), so erhält man neben anderen Produkten Mauvein (S. 131). Bei der Oxydation eines Gemisches von p-Toluidin und Anilin durch Erhitzen mit Arsensäure (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] **8**, 192) oder mit Jod (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *Bulet.* **15**, 303; **19**, 125; vgl. FIELD, *D.* **177** [1865], 410) erhält man Pararosanilinsalze (vgl. CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1117; E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 285; *B.* **13**, 2204). Aus Gemischen von Anilin, o- und p-Toluidin erhält man Rosanilinsalze (salzsaures Salz = Fuchsin) (vgl. CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1117; E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 290; *B.* **13**, 2204) durch Erhitzen mit Arsensäure (MEDLOCK, *J.* **1860**, 721 Anm. 2; GIRARD, DE LAIRE, *J.* **1860**, 721 Anm. 2), Salpetersäure (DEPOUILLY, LAUTH, *J.* **1860**, 721 Anm. 1; HUGHES, *J.* **1860**, 721 Anm. 1; NICHOLSON, *J.* **1860**, 721 Anm. 1), Jod (FIELD, *D.* **177** [1865], 410; OSTROGOVICH, SILBERMANN, *Bulet.* **15**, 305), Quecksilberchlorid (SCHNITZER, *J.* **1861**, 951), Quecksilberoxydulnitrat (SCHLUMBERGER, *J.* **1859**, 758; PERKIN, *J.* **1860**, 720 Anm. 3; BÉCHAMP, *A. ch.* [3] **59**, 404; *J.* **1860**, 724), Quecksilberoxydnitrat (GERBER, KELLER, *J.* **1860**, 720 Anm. 3; PERKIN, *J.* **1860**, Anm. 3), Zinntetrachlorid (VERGUIN, s. SCHLUMBERGER, *J.* **1859**, 757; **1860**, 720 Anm. 3; RENARD, FRANC, *J.* **1858**, 757; BROOMAN, *J.* **1858**, 757; BÉCHAMP, *A. ch.* [3] **59**, 404; *J.* **1860**, 724). Ferner entsteht Rosanilinsalz, wenn man ein Gemisch von Anilin, o- und p-Toluidin mit Nitrotoluol oder rohem Nitrobenzol bei Gegenwart von Salzsäure und etwas Eisen auf ca. 200° erhitzt (COUPIER, s. SCHÜTZENBERGER, *J.* **1868**, 1162; vgl. BRÜNING, *B.* **9**, 25; COUPIER, *B.* **8**, 423). Zweckmäßiger ist es, das Basengemisch, nachdem man es zur Hälfte in trocknes salzsaures Salz übergeführt hat, unter Zusatz von etwas Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammonium (vgl. SCHMID,

Baldensberger, *J.* **1879**, 1159) auf 180—190° zu erhitzen (Lange, *B.* **16**, 1919). Das Nitrobenzol kann durch o-Chlor-nitrobenzol, m-Dinitro-benzol oder m-Nitro-anilin ersetzt werden (Lange, *B.* **18**, 1919). Als Ersatz des Eisenchlorürs sind Doppelsalze des Aluminium- und Eisenchlorids mit Magnesium-, Mangan-, Zink-, Calciumchlorid usw. vorgeschlagen worden (Herran, Chaude, D. R. P. 7991; *Frdl.* 1, 48). Als Nebenprodukte der Fuchsinfabrikation sind nachgewiesen worden: Diphenylamin (Lange, *B.* **16**, 1919), 4.4'4''-Triamino-triphenylmethan (Graebe, Diehl, *B.* **12**, 2241), Pararosanilin (Pabst, *Bl.* [2] **37**, 185), Chrysanilin (Syst. No. 3414) (A. W. Hofmann, *C. r.* **55**, 817; *J.* **1862**, 346; vgl. Graebe, Diehl, *B.* **12**, 2241; O. Fischer, Körner, *A.* **226**, 178), Mauvanilin (de Laire, Girard, Chapoteaut, *C. r.* **64**, 416; *J.* **1867**, 507; *Z.* **1867**, 236) und Induline (Lange, *B.* **18**, 1919). Bei der Oxydation eines Gemisches von asymm. m-Xylidin und Anilin mit Arsensäure entsteht Rosanilin (Rosenstiehl, Gerber, *A. ch.* [6] **2**, 340). Erwärmt man N-Nitroso-N-benzoyl-benzylamin mit 2 Mol.-Gew. Anilin gelinde, so erhält man neben anderen Produkten Benzanilid sowie Benzylanilin und Benzoesäure (Apitzsch, *B.* **33**, 3523). Beim Erhitzen von [4-Nitro-benzyl]-anilin mit salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Eisenchlorür auf 140° entsteht salzsaures Pararosanilin (Baum, D. R. P. 41929; *Frdl.* **1**, 50).

Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 70—80° entsteht Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Kalle & Co., D. R. P. 50822; *Frdl.* **2**, 210; O. Fischer, Hepp, *A.* **256**, 241). Erhitzt man salzsaures N-Phenyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) [Naphthochinon-(1.4)-anil-oxim] mit Anilin und Eisessig längere Zeit, so entsteht Phenylrosindulin (O. Fischer, Hepp, *B.* **21**, 2621; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202); daneben bilden sich bei langsamem Verlauf der Reaktion reichlich 1.2.4-Trianilino-naphthalin und 1.2.3.4-Tetraanilino-naphthalin (O. Fi., Hepp, *A.* **256**, 250). Trägt man in eine Mischung von 2 Tln. salzsaurem α-Naphthylamin und 3 Tln. Anilin bei 90—100° 1 Tl. 1-Nitroso-naphthylamin-(2) [Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1)] ein und erhitzt noch 1 Stde. auf dem Wasserbade, so bildet sich das Anilino-symm.-diang.-dinaphthazin (Syst. No. 3725) nebenstehender Formel (O. Fi., Hepp, *A.* **272**, 348). Erhitzt man 2 Tle. salzsaures α-Naphthylamin mit 1 Tl. 1-Nitroso-naphthylamin-(2) und 10 Tle. Anilin direkt auf 100°, so bilden sich Amino-anilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (Naphthylviolett; Syst. No. 3758) (Formel I) und Dianilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (Naphthylblau; Syst. No. 3758) (Formel II), neben etwas Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) und 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-

$C_6H_5\cdot NH\cdot$ N N

I. $H_2N\cdot$ N N $\cdot NH\cdot C_6H_5$ Cl C_6H_5

II. $C_6H_5\cdot NH\cdot$ N N $\cdot NH\cdot C_6H_5$ Cl C_6H_5

dianil (Syst. No. 1874) (O. Fi., Hepp, *A.* **272**, 334, 345; vgl. Kalle & Co., D. R. P. 62179; *Frdl.* **3**, 349). N-Nitroso-N-phenyl-β-naphthylamin gibt beim Erhitzen mit Anilin in Eisessiglösung 2-Anilino-1-benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2181) neben Phenyl-β-naphthylamin (Henriques, *B.* **17**, 2671).

Oxydiert man ein Gemisch von p-Phenylendiamin und Anilin in eiskalter neutraler Lösung mit Kaliumdichromat und behandelt das hierbei entstehende blaue Reaktionsprodukt (Indamin) mit Zinkstaub und Salzsäure, so entsteht 4.4'-Diamino-diphenylamin (Nietzki, *B.* **16**, 474; vgl. Barbier, Vignon, *Bl.* [2] **48**, 339). Versetzt man die neutrale Lösung eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin und 2 Mol.-Gew. Anilin mit Kaliumdichromat und erhitzt die das zunächst entstandene Indamin enthaltende Lösung, so erhält man Phenosafranin (Syst. No. 3745) (Witt, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1, 255; Ni., *B.* **16**, 466; Bindschedler, *B.* **16**, 871; vgl. Ba., Vi., *Bl.* [2] **48**, 339; Ba., Sisley, *Bl.* [3] **33**, 995, 1191; **35**, 858; *A. ch.* [8] **13**, 101; Hewitt, Newman, Winmill, *Soc.* **95**, 577). Versetzt man eine Lösung von p-Phenylendiamin und Anilin in verd. Schwefelsäure mit einer Lösung von Natriumthiosulfat und Natriumchromat, so erhält man blauschwarze Schwefelfarbstoffe (Clayton Aniline Co., D. R. P. 130440; *Frdl.* **6**, 775; *C.* **1902** I, 1140). Bei der Oxydation äquimolekularer Mengen der salzsauren Salze von p-Phenylendiamin, Äthylanilin und Anilin mit Kaliumdichromat unter Zusatz von Essigsäure in der Hitze entsteht das 2-Amino-7-äthylamino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Äthyl-phenosafranin; Syst. No. 3745) nebenstehender Formel (Schweitzer, *B.* **18**, 152; vgl. Nietzki, *B.* **28**, 1356). Oxydiert man äquimolekulare Mengen von N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und salzsaurem Anilin bei 0° mit Natriumdichromat, so erhält man ein Indamin, das bei der Reduktion in 4-Amino-4'-dimethylamino-diphenylamin übergeht (Gnehm, Weber, *B.* **35**, 3088; *J. pr.*

$H_2N\cdot$ N N $\cdot NH\cdot C_2H_5$ Cl C_6H_5

[2] **69**, 223). Oxydiert man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin mit Kaliumdichromat in siedend wäßr. Lösung, so erhält man das 2-Amino-7-dimethylamino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Dimethyl-phenosafranin; *Schultz, Tab.* No. 680) (Syst. No. 3745) nebensteh. Formel (BINDSCHEDLER, *B.* **13**, 208; **16**, 869; vgl. KÖRNER, SCHRAUBE, *Ch. Z.* **17**, 305; NIETZKI, *B.* **28**, 1356). Durch Oxydation äquimolekularer Mengen von Dimethylphenylengrün (Bindschedlergrün; Syst. No. 1769) und Anilinacetat bei Siedehitze mit Kaliumdichromat entsteht 2.7-Bis-dimethylamino-phenazin-9-chlorphenylat (Tetramethylphenosafraninchlorid; Syst. No. 3745) (BI., *B.* **16**, 867). Oxydiert man äquimolekulare Mengen N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin bei Gegenwart von Salzsäure in heißer neutraler Lösung mit Kaliumdichromat oder besser, erhitzt man das aus N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin und Diäthylanilin durch Oxydation in der Kälte entstehende Indamin mit salzsaurem Anilin und Kaliumdichromat, so erhält man 2.7-Bis-diäthylamino-phenazin-9-chlorphenylat (Tetraäthylphenosafraninchlorid, Amethystviolett; *Schultz, Tab.* No. 686) (Syst. No. 3745) (NIETZKI, *B.* **16**, 472). Oxydiert man äquimolekulare Mengen der salzsauren Salze von 4.4'-Diamino-diphenylamin (Syst. No. 1774) und Anilin in heißer neutraler Lösung mit Kaliumdichromat, so erhält man 2.7-Diamino-phenazin-9-chlorphenylat (Phenosafranin; Syst. No. 3745) (NIETZKI, *B.* **16**, 466; vgl. BARBIER, SISLEY, *Bl.* [3] **33**, 1193; **35**, 860; *A. ch.* [8] **16**, 106, 114; HEWITT, NEWMAN, WINMILL, *Soc.* **95**, 583). Versetzt man eine Lösung von salzsaurem 4.4'-Diaminodiphenylamin und der äquimolekularen Menge Anilin in verd. Schwefelsäure mit einer Lösung von Natriumthiosulfat und Natriumchromat, so erhält man einen schwarzen Schwefelfarbstoff (Clayton Aniline Co., D. R. P. 130440; *Frdl.* **6**, 775; *C.* **1902** I, 1140). Erhitzt man 4.4'-Diamino-diphenylmethan mit Anilin und salzsaurem Anilin bei Gegenwart eines Oxydationsmittels (Arsensäure, Azobenzol), so erhält man salzsaures Pararosanilin (Höchster Farbw., D. R. P. 61146; *Frdl.* **3**, 112). Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan mit Anilin nnd Schwefel auf 200° gewinnt man 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-anil (Phenylauramin; Syst. No. 1873) (FEER, D. R. P. 53614; *Frdl.* **2**, 60).

$H_2N\cdot C_{12}H_6N_2(Cl)(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2$

Kocht man 4.4'-Bis-dimethylamino-α-amino-diphenylmethan (Leukoauramin) mit der äquimolekularen Menge Anilin in alkoh. Lösung, so entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-α-anilino-diphenylmethan (Syst. No. 1804) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 362). Erhitzt man Leukoauramin, in viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, mit salzsaurem Anilin, so erhält man 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1808) (KERN & SANDOZ, D. R. P. 68144; *Frdl.* **3**, 141). 4.4'-4''-Triamino-3.3'.3''-trimethyl-triphenylmethan liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin 4.4'.4''-Triamino-triphenylmethan (VONGERICHTEN, BOCK, *C.* **1906** II, 442).

Beim Erhitzen von salzsaurem 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid mit Anilin auf 180° bildet sich Thiodiphenylamin (Syst. No. 4198) (K. A. HOFMANN, *B.* **27**, 3324). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen der salzsauren Salze von 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol und Anilin mit 80%iger Essigsäure im Wasserbade bildet sich ein blauer, beizenziehender Farbstoff (SCHAAR-ROSENBERG, D. R. P. 121610; *Frdl.* **6**, 498; *C.* **1901** II, 78). Beim Erwärmen von 4-Nitroso-3-oxy-diphenylamin (S. 222) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade entsteht 2.5-Dianilino-chinon-monoanil (Syst. No. 1874) (KOHLER, *B.* **21**, 910; vgl. O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 249). Beim Erhitzen von salzsaurem 4.4'-Diaminodiphenylsulfid mit Anilin zu gelindem Sieden entsteht Thiodiphenylamin (Syst. No. 4198); diese Verbindung erhält man auf analoge Weise auch aus 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid sowie aus 4-Amino-4'-anilino-diphenyldisulfid (K. A. HOFMANN, *B.* **27**, 3323, 3324). Versetzt man eine Lösung von p-Amino-phenol und Anilin in verd. Schwefelsäure mit einer Lösung von Natriumthiosulfat und Natriumchromat, so erhält man einen blauschwarzen Schwefelfarbstoff (Clayton Aniline Co., D. R. P. 130440; *Frdl.* **6**, 775; *C.* **1902** I, 1140). Bei gemeinsamer Oxydation von salzsaurem Anilin und dem Zinksalz des 2-Amino-5-dimethylamino-phenylmercaptans (Syst. No. 1854) mit Kaliumdichromat in neutraler Lösung erhält man einen grünen Niederschlag; dieser geht bei sehr langem Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat oder Eisenchlorid in asymm. Dimethylthionin (Syst. No. 4367) über (BERNTHSEN, *A.* **251**, 91). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man 2-Amino-5-dimethylamino-phenylmercaptan-S-sulfonsäure (Syst. No. 1854) mit salzsaurem Anilin zusammen oxydiert und das entstandene Indamin (Syst. No. 1854) (BERNTHSEN, *A.* **251**, 89) mit Zinkchloridlösung auf 100° erhitzt (FORMÁNEK, *C.* **1905** I, 104). Erhitzt man 2-Amino-benzylalkohol (Syst. No. 1855) mit Anilin und Ameisensäure, zweckmäßig unter Zusatz eines wasserentziehenden Mittels, auf 100—130°, so erhält man 3-Phenyl-chinazolin-dihydrid-(3.4) (Orexin; Syst. No. 3474) (KALLE & Co., D. R. P. 113163; *C.* **1900** II, 615). Erwärmt man äquimolekulare Mengen von 4-Amino-benzylalkohol (Syst. No. 1855) und salzsaurem Anilin in wäßr. Lösung auf 80°, so entsteht 4.4'-Diamino-diphenylmethan (K. & Co., D. R. P. 96762; *Frdl.* **5**, 77; *C.* **1898** II, 158). Beim Erwärmen von 4-Amino-benzylalkohol mit überschüssigem

Anilin und mit salzsaurem Anilin unter Zusatz von Nitrobenzol und Eisenchlorür auf ca. 150—170° erhält man salzsaures Pararosanilin (K. & Co., D. R. P. 93540; *Frdl.* **4**, 179). Auch der Anhydro-4-amino-benzylalkohol (F: 214—216°) (Syst. No. 1855 bei 4-Amino-benzylalkohol) liefert beim Erwärmen mit Anilin in salzsaurer Lösung 4.4'-Diamino-diphenylmethan (K. & Co., D. R. P. 83544, 96762; *Frdl.* **4**, 52; **5**, 77; *C.* **1898** II, 158), beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Nitrobenzol und Eisenchlorür auf 150—170° salzsaures Pararosanilin (K. & Co., D. R. P. 93540; *Frdl.* **4**, 179). 4.4'-Diamino-dibenzylsulfid liefert beim Erhitzen mit der doppelten Menge Anilin und etwa ebensoviel Zinkchlorid auf 150—160° 4.4'-Diamino-diphenylmethan (O. FISCHER, *B.* **28**, 1341). Bei 5—6-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLERS Hydrol) und Anilin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-α-anilino-diphenylmethan (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 361). Bei längerem Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und salzsaurem Anilin mit sehr verd. Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht dagegen 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27032; *Frdl.* **1**, 75; NOELTING, SCHWARTZ, *B.* **24**, 3140; vgl. REITZENSTEIN, RUNGE, *J. pr.* [2] **71**, 91). Bei der Einw. von Anilin auf Rosanilinsalze erhält man zunächst Monophenylrosanilin, dann Diphenylrosanilin und schließlich Triphenylrosanilin (A. W. HOFMANN, DE LAIRE und GIRARD, Matières colorantes dérivées de la houille [Paris 1867], S. 33, 39; FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. I [Braunschweig 1871], S. 626; vgl. indessen LAMBRECHT, *B.* **40**, 249).

Kocht man 4-Amino-benzaldehyd mit Anilin oder trägt man ihn in die kochende wäßr. Lösung von salzsaurem Anilin ein, so entsteht [4-Amino-benzal]-anilin (Syst. No. 1873) (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 111). Erhitzt man 4-Amino-benzaldehyd mit salzsaurem Anilin und Zinkchlorid auf 120—140°, so erhält man 4.4'.4''-Triamino-triphenylmethan (Syst. No. 1808) (O. FISCHER, D. R. P. 16710; *Frdl.* **1**, 57). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaurem Benzyl-diphenacylamin (Syst. No. 1873) mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 180° bildet sich 4-Benzyl-1.2.6-triphenyl-pyrazin-dihydrid-(1.4) (Syst. No. 3488) (MASON, WINDER, *Soc.* **63**, 1374). Erwärmt man 4-Amino-benzophenon mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid und versetzt das ölige, von Phosphoroxychlorid getrennte Reaktionsprodukt mit Anilin und konz. Schwefelsäure, so erhält man 4.4'-Diamino-triphenylcarbinol (Syst. No. 1865) (DOEBNER, *B.* **15**, 238). 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (MICHLERS Keton) liefert beim Verschmelzen mit salzsaurem Anilin 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-anil (Phenylauramin) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 29060; *Frdl.* **1**, 99; FEHRMANN, *B.* **20**, 2851). Beim Erhitzen von salzsaurem 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-imid (Auramin) mit Anilin bis auf 180° erhält man gleichfalls Phenylauramin (FEHRMANN, *B.* **20**, 2850). Ebendiese Verbindung entsteht schließlich auch durch Verschmelzen gleicher Mengen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit salzsaurem Anilin bei 150° (BAITHER, *B.* **20**, 3296). Beim Kochen von Desylanilin mit überschüssigem Anilin erhält man 2.3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092) (BISCHLER, FIREMANN, *B.* **26**, 1340; vgl. LACHOWICZ, *M.* **14**, 282; **15**, 402). 2-Acetamino-chinon (Syst. No. 1874), 5-Chlor-2-acetamino-chinon und 5-Brom-2-acetamino-chinon reagieren mit Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung von 2-Anilino-5-acetamino-chinon (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2400, 2402). 3.6-Dichlor-2-anilino-chinon liefert beim Erhitzen mit Anilin in alkoh. oder essigsaurer Lösung 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-chinon (NIEMEYER, *A.* **228**, 333). Dieselbe Verbindung entsteht auch aus 3.5.6-Trichlor-2-anilino-chinon mit Anilin in alkoh. oder essigsaurer Lösung (NIE., *A.* **228**, 338). Beim Erhitzen von 2.5-Diamino-chinondiimid mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120° entsteht Azophenin (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 258). 2.5-Dianilino-chinon gibt beim Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin erst Azophenin, dann — bei 170° — Indulin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 683). 2.5-Dianilino-chinon-monoanil liefert bei andauerndem Erhitzen mit Anilin auf 180—200° Azophenin (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 248), beim Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 180—200° einen Indulinfarbstoff (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *Bulet.* **16**, 129). Beim Durchleiten von Luft durch eine heiße alkoh. Lösung von 3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1874) und Anilin bildet sich 2-Oxy-3-acetamino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1878) (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2410). Beim Erhitzen gleicher Teile von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) und Anilin auf 100—130° (GOES, *B.* **13**, 124) oder beim Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit Anilin in essigsaurer Lösung (ZINCKE, *B.* **15**, 481) entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2). Beim Verschmelzen von 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). Dieselbe Verbindung bildet sich beim Verschmelzen von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) und von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit Anilin und salzsaurem Anilin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202).

Beim Erhitzen von salzsaurem Aminoessigsäure-methyl- oder -äthylester (Bd. IV, S. 340) oder von salzsaurem Aminoessigsäureamid mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 130—150° erhält man

Aminoessigsäure-anilid (Syst. No. 1663) (MAJERT, D. R. P. 59874; *Frdl.* **3**, 918). Bei mehrstündigem Erwärmen von Aminoacetonitril mit Anilin und Wasser oder von salzsaurem Aminoacetonitril mit Anilin in wäßr.-alkoh. Lösung bildet sich Anilinoessigsäure-nitril (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 142559; *Frdl.* **7**, 251; *C.* **1903** II, 81). Über die Einw. von Hippuroflavin auf Anilin s. Bd. IX, S. 232. Anilinoessigsäure und ihre Ester geben beim Erhitzen mit Anilin Anilinoessigsäureanilid (MEYER, *B.* **8**, 1156, 1158). Dieselbe Verbindung bildet sich auch aus Anilinoessigsäure-amid durch Einw. von salzsaurem Anilin (MEYER, *B.* **8**, 1158). N-Phenyl-N-chloracetyl-glycin gibt beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 140° bis 150° 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 431). 2-Carboxy-anilinoessigsäure liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin 2-Carboxy-anilinoessigsäure-anilid; 2-Carbäthoxy-anilinoessigsäure-äthylester gibt 2-Carbäthoxy-anilinoessigsäure-anilid (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **99**, 555). Bei längerem Kochen von 3-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit überschüssigem Anilin bildet sich 3-Amino-benzoesäure-anilid (PIUTTI, *B.* **19**, 1321; *G.* **13**, 337). Asparagin liefert bei mehrstündigem Kochen mit Anilin Anilino-succinanil (Syst. No. 3427) und Anilino-bernsteinsäure-dianilid (Syst. No. 1663) (PIUTTI, *G.* **14**, 474 Anm.; *J.* **1884**, 1293 Anm.).

Durch längeres Erhitzen von salzsaurer 2-Oxy-5-amino-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 160—210° entstehen 4-Oxy-diphenylamin und N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (LIMPRICHT, *B.* **22**, 2909). Dieselben Verbindungen erhält man auch aus der 3-Oxy-6-amino-benzoesäure beim Erhitzen mit Anilin (LI., *B.* **22**, 2912). Erhitzt man das saure Kaliumsalz der 4-Amino-phenyltartronsäure mit Anilin und Salzsäure unter Zusatz von Nitrobenzol und Eisenchlorür auf 110—130°, so bildet sich salzsaures Pararosanilin; ersetzt man das Anilin bei dieser Reaktion zur Hälfte durch o-Toluidin, so erhält man salzsaures Rosanilin (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 120465; *Frdl.* **6**, 233; *C.* **1901** I, 1129).

Längeres Erhitzen von Naphthionsäure mit Anilin und salzsaurem Anilin liefert N-Phenyl-naphthionsäure (Syst. No. 1923) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513) neben einem violetten Farbstoff (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3184). Durch Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit Natriumdisulfitlösung und überschüssigem Anilin auf ca. 100° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1013; *J. pr.* [2] **71**, 435). Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150—170° entsteht N[1].N[3]-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 1923) (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* **3**, 500). Erhitzt man Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) als saures Natriumsalz mit überschüssigem Anilin lange Zeit auf ca. 180°, so bildet sich N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158923; *C.* **1905** I, 909). Erwärmen von 4-Oxy-7-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1926) mit Anilin und Natriumdisulfitlösung liefert 4-Oxy-7-anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1013; vgl. *J. pr.* [2] **71**, 451). Erhitzt man das Natriumsalz der 4-Oxy-5-amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) mit Anilin und Wasser unter Druck auf 120°, so entsteht 4-Oxy-5-anilino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653).

Beispiele für die Einwirkung von Arylhydroxylaminen. Trägt man eine Lösung von 75 g Phenylhydroxylamin (Syst. No. 1932) in 100 g Anilin in eine auf ca. 130° erhitzte Mischung von 105 g salzsaurem Anilin und 130 g Anilin ein, spült mit 15 g Anilin nach und erhitzt 40 Minuten bei angegebener Temperatur, so entstehen Azoxybenzol, Azobenzol, Benzidin, Diphenylin (?), o-Amino-diphenylamin, p-Amino-diphenylamin, indulinartige Farbstoffe und andere Produkte (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1506). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Phenylhydroxylamin, Formaldehyd und salzsaurem Anilin mit überschüssigem Anilin auf 100° entsteht 4.4'.4''-Triamino-triphenylmethan (Paraleukanilin) (KALLE & Co., D. R. P. 93699; *Frdl.* **4**, 180). Versetzt man eine Lösung von 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), erhalten durch Behandlung des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Salmiak und Zinkstaub in wäßr. Lösung, mit Formaldehydlösung und dann mit einer Lösung von Anilin in verd. Salzsäure, so scheidet sich das Kondensationsprodukt von 4-Amino-benzaldehyd und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ab, das durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge den 4-Amino-benzaldehyd abspaltet (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *Frdl.* **5**, 101; *C.* **1899** II, 927).

Beispiele für die Einwirkung von Hydrazo-Verbindungen, von Azo-Verbindungen und von ihren Derivaten. Beim Erhitzen von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-hydrazobenzol (Syst. No. 2068) mit Anilin auf 140—150° erhält man die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3486) (LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* **41**, 1303). Beim Erhitzen von Azobenzol (Syst. No. 2092) mit Anilin, salzsaurem Anilin und Nitrobenzol auf 170° bildet sich in beträchtlicher Menge 2.3.6.7-Tetraanilino-phenazin-9-chlorphenylat (Indulin 6B) (Syst. No. 3767) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **266**, 261; *B.* **29**, 370; zur Zusammen-

NH · NO$_2$ · N · NO$_2$ · NO$_2$ · N · NH · NO$_2$

setzung und Konstitution vgl. O. Fi., He., *B.* **29**, 371; Kehrmann, Kloppenstein, *B.* **56** [1923], 2395; Ke., Stanoyévitch, *Helv. chim. Acta* **6** [1925], 691). Beim Eintragen von 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-azobenzol in auf 100—115° erhitzes Anilin entsteht 1.3-Dinitro-9-[2.4-dinitro-anilino]-phenazin-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 3486) (Leemann, Grandmougin, *B.* **41**, 1307, 1308). Erhitzt man 10 g 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-azobenzol mit 40 ccm Anilin auf dem Wasserbade, so erhält man p-Amino-azobenzol, Pikrylanilin, 1.3.5-Trinitro-benzol und die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3486) (Le., Gr., *B.* **41**, 1301). Durch Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100° erhält man 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (O. Fischer, Hepp, *B.* **21**, 679; *A.* **256**, 234). Bei höherer Temperatur (ca. 130°) bildet sich Phenylrosindulin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). 1-Benzolazo-naphthol-(2) liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin erst bei 170—180° Phenylrosindulin (O. Fi., He., *A.* **256**, 241 Anm. 2). Beim Verschmelzen von p-Amino-azobenzol bezw. seinem salzsauren Salz mit Anilin und salzsaurem Anilin wurde das Auftreten folgender Verbindungen nachgewiesen: p-Phenylendiamin (Witt, Thomas, *Soc.* **43**, 116; W., *B.* **20**, 1539), 4.4'-Diamino-diphenylamin (O. Fi., He., *C.* **1902** II, 903), Azophenin (W., Th., *Soc.* **43**, 115; W., *B.* **20**, 1539), 2.7-Diamino-3-anilino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Anilinophenosafranin; Syst. No. 3766) (O. Fi., He., *C.* **1902** II, 902; vgl. *B.* **26**, 838; *A.* **262**, 254; **272**, 312; Jaubert, *B.* **28**, 1584; Barbier, Sisley, *Bl.* [3] **65**, 1279; *A. ch.* [8] **13**, 126), 7-Amino-2.3-dianilino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Anilinophenylphenosafranin, Anilinomauvein) (Höchster Farbw., D. R. P. 50534, 54657; *Frdl.* **2**, 195, 200; O. Fi., He., *A.* **262**, 256; *C.* **1902** II, 903; zur Konstitution vgl. O. Fi., He., *B.* **26**, 2289; **26**, 368, 370; **66**, 1499), 2.3.7-Trianilino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Anilinodiphenylsafranin, Phenylanilinomauvein, Indulin 3 B) (W., Th., *Soc.* **43**, 116; W., *B.* **20**, 1539; O. Fi., He., *C.* **1902** II, 903; zur Konstitution vgl. O. Fi., He., *B.* **26**, 371; Kehrmann, Klopfenstein, *B.* **56** [1923], 2396), 2.3.6.7-Tetraanilino-phenazin-9-chlorphenylat (Indulin 6 B) (W., Th., D. R. P. 17340; *Frdl.* **1**, 291; W., Th., *Soc.* **43**, 117; Witt, *B.* **20**, 1539; O. Fi., He., *B.* **26**, 370; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. O. Fi., He., *B.* **29**, 371; Ke., Kl., *B.* **56** [1923], 2395; Ke., Stanoyévitch, *Helv. chim. Acta* **6** [1925], 691), Diphenylfluorindin (Syst. No. 4030) (s. nebenstehende Formel) (O. Fi., He., *C.* **1902** II, 903). Erhitzt man salzsaures p-Amino-azobenzol mit salzsaurem Anilin und Anilinwasser unter Druck auf 160—170°, so erhält man 2-Amino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Aposafranin; Syst. No. 3719) (Barbier, Sisley, *Bl.* [4] **1**, 470; *A. ch.* [8] **16**, 136) und 2.3-Dianilino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Anilino-phenylaposafranin; Syst. No. 3745) (Barbier, Sisley, *Bl.* [4] **1**, 471; *A. ch.* [8] **16**, 137; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. O. Fi., He., *B.* **26**, 2288; **29**, 368; Ke., Kl., *B.* **56** [1923], 2395). Beim Erwärmen von p-Anilino-azobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 80—90° entsteht Azophenin (W., *B.* **20**, 1539). Durch Erhitzen von p-Anilino-azobenzol mit Anilin, salzsaurem Anilin und Alkohol auf 150—160° erhält man Indulin 3 B (O. Fi., He., *A.* **266**, 260; vgl. W., *B.* **20**, 1539). Das Endprodukt der Reaktion zwischen Anilin und p-Anilino-azobenzol ist Indulin 6 B (O. Fi., He., *B.* **29**, 370). Erhitzt man salzsaures 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Anilin und 4 Tln. Alkohol im Druckrohr 6—8 Stdn. auf 160—170°, so entsteht das 9-Amino- ang.-naphthophenazin-11-chlorphenylat (salzsaures Rosindulin, Syst. No. 3722) nebenstehender Formel (O. Fi., He., *A.* **256**, 236; Kalle & Co., D. R. P. 71296; *Frdl.* **3**, 344) neben Rosindon (Syst. No. 3516) (s. nebenstehende Formel) (O. Fi., He., *A.* **256**, 236, 238). Trägt man 1 Tl. salzsaures 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) in 2 Tle. auf dem Wasserbade erhitztes Anilin ein und erhitzt die Mischung sofort 4—5 Stdn. auf 140—150°, so entstehen Phenylrosindulin (Syst. No. 3722), Naphthochinon-(1.4)-dianil und eine bei 171° schmelzende molekulare Verbindung des Naphthochinon-(1.4)-dianils mit Phenylrosindulin (O. Fi., He., *A.* **256**, 241, 254; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). Als weiteres Nebenprodukt bildet sich bei dieser Reaktion in geringer Menge das Dianilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (Naphthylblau; Syst. No. 3758) nebenstehender Formel (O. Fi., He., *A.* **262**, 238). Trägt man 1 Tl. 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) in ein auf ca. 100° erhitztes Gemisch von 2 Tln. Anilin und 2 Tln. salzsaurem Anilin ein und erhitzt dann die Mischung längere Zeit auf 150—160°, so entsteht

relativ wenig Phenylrosindulin, dagegen reichlich 1.2.3.4-Tetraanilino-naphthalin und etwas 1.2.4-Trianilino-naphthalin (O. Fi., He., *A.* **256**, 241, 250, 254).

Beispiele für die Einwirkung von Diazo-Verbindungen, Azoxy-Verbindungen, Nitraminen und Diazoamino-Verbindungen sowie ihren Derivaten. Benzoldiazoniumnitrat reagiert in wäßr. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin unter Bildung von Diazoaminobenzol (Griess, *A.* **137**, 59). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Eintragen von festem Benzoldiazoniumchlorid in überschüssiges Anilin in der Kälte (Goldschmidt, Bardach, *B.* **25**, 1369). Vgl. auch S. 68. Aus Benzoldiazoniumchlorid und Anilin entsteht bei Gegenwart von überschüssiger Sodalösung neben Diazoaminobenzol Bis-diazobenzol-anilid $(C_6H_5\cdot N:N)_2N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2251) (Hantzsch, *B.* **27**, 1861; Bamberger, *B.* **27**, 2596; vgl. v. Pechmann, Frobenius, *B.* **27**, 703). 2.5-Dioxy-chinon-bis-diazoanhydrid (Syst. No. 2200) liefert bei der Einw. von überschüssigem Anilin die Verbindung

$$C_6H_5\cdot NH\cdot N:N\cdot C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C\cdot OH \qquad HO\cdot C \; \; C\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5$$

(?) (Syst. No. 2235) (Henle, *A.* **350**, 346). Beim Erhitzen von Diazoessigsäure-äthylester (Syst. No. 3642) mit Anilin bildet sich Anilinoessigsäure-äthylester (Syst. No. 1646) (Curtius, *J. pr.* [2] **38**, 436). Erwärmt man diazotierte 2-Oxy-5-amino-benzoesäure in Benzol mit überschüssigem Anilin, so entsteht etwas 2-Oxy-5-anilino-benzoesäure neben viel Harz, 2.5-Dianilino-chinon-monoanil und Azophenin, daneben erhält man manchmal auch Salol (Dierbach, *A.* **276**, 118).

4.4'-Diamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216) gibt beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—180° einen blauen, wasserlöslichen Indulinfarbstoff (Soc. St. Denis, D. R. P. 57167; *Frdl.* **2**, 194, 562).

Beim Erwärmen von 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade erhält man neben p-Amino-azobenzol 3.7-Dibrom-1.5-dianilino-anthrachinon-bis-diazoanilid-(4.8) (s. nebenstehende Formel); beim Kochen mit Anilin entsteht neben geringen Mengen dieser Verbindung und neben Azophenin 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-dianilino-anthrachinon (Scholl, Krieger, *B.* **37**, 4687).

$C_6H_5\cdot NH$ — $N_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ — CO — Br — Br — CO — $C_6H_5\cdot HN\cdot N_2$ — $NH\cdot C_6H_5$

Bringt man Benzoldiazodimethylamid $C_6H_5\cdot N_2\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 2228) mit salzsaurem Anilin in Alkohol zusammen, so bilden sich 4-Amino-azobenzol und salzsaures Dimethylamin (Baeyer, Jaeger, *B.* **8**, 151). Läßt man Diazoaminobenzol mit salzsaurem Anilin in alkoh. Lösung stehen, so entsteht 4-Amino-azobenzol (Kekulé, *Z.* **1866**, 691). Bei einer technischen Darst. von 4-Amino-azobenzol aus Diazoaminobenzol durch Erwärmen mit Anilin wurden als Nebenprodukte gefunden 2-Phenyl-benzotriazol $C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3803) und 4-Amino-diphenyl (Gattermann, Wichmann, *B.* **21**, 1633). Erwärmt man Diazoaminobenzol mit Anilin auf 150—190°, so bilden sich neben 4-Amino-azobenzol 2-Amino-diphenyl, 4-Amino-diphenyl und Diphenylamin (Hirsch, D. R. P. 62309; *Frdl.* **6**, 36; *B.* **25**, 1974). 4-Nitro-diazoaminobenzol gibt beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 60° 4-Amino-azobenzol, 4'-Nitro-4-amino-azobenzol und 4-Nitro-anilin (Noelting, Binder, *B.* **20**, 3015). 4-Methyl-diazoaminobenzol gibt bei mehrstündigem Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 60° 4-Amino-azobenzol und p-Toluidin (Noe., Bi., *B.* **20**, 3007; vgl. Goldschmidt, Reinders, *B.* **29**, 1900). 4.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol (p-Diazoaminotoluol) reagiert mit Anilin und salzsaurem Anilin beim Erwärmen unter Bildung von 4'-Amino-4-methyl-azobenzol (p-Toluolazo-anilin) (Zincke, Jänke, *B.* **21**, 548) und 4-Methyl-diazoaminobenzol (Go., Bardach, *B.* **25**, 1367). Bei einstündigem Erwärmen von Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 45—50° bildet sich 4-Amino-azobenzol (Mehner, *J. pr.* [2] **63**, 274). Erwärmt man 4-Acetamino-diazoaminobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin und spaltet aus dem Reaktionsprodukt durch Kochen mit verd. Schwefelsäure die Acetylgruppe ab, so erhält man vorwiegend 4-Amino-azobenzol und daneben 4.4'-Diamino-azobenzol (Willstätter, Benz, *B.* **39**, 3491; vgl. Nietzki, *B.* **17**, 345).

Beispiele für die Einwirkung von C-Phosphor-Verbindungen. Tropft man Phenylphosphinsäure-dichlorid $C_6H_5\cdot POCl_2$ (Syst. No. 2288) zu 4 Mol.-Gew. Anilin, so entsteht Phenylphosphinsäure-dianilid (Michaelis, Junker, *A.* **293**, 215). Erhitzt man Phenylphosphinsäure-dichlorid mit der äquimolekularen Menge trocknen salzsauren Anilins auf 150°, so entstehen Phenylphosphinsäure-dianilid und Phenylphosphinsäure-chlorid-anilid (Mi., J., *A.* **293**, 217). Das Tetrachlorid der Orthophenylphosphinsäure $C_6H_5\cdot PCl_4$ gibt beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. salzsauren Anilins auf 200° Orthophenylphosphinsäure-chlorid-trianilid (Mi., Kuhlmann, *B.* **26**, 2216).

Beispiele für die Einwirkung organischer Magnesium- und Zinkverbindungen. Anilin reagiert auf eine äther. Äthylmagnesiumjodidlösung unter Entwicklung von

Äthan und Bildung der Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgI$ (MEUNIER, *C. r.* **139**, 759; *Bl.* [3] **29**, 314). Befindet sich die Alkylmagnesiumverbindung im Überschuß, so tritt sie mit dem gebildeten $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgI$ zu einer (z. B. gegenüber CO_2) wenig reaktionsfähigen Doppelverbindung zusammen, die erst bei weiterer Zugabe von Anilin unter Bildung neuer Mengen des aliphatischen Kohlenwasserstoffes und der Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgI$ zersetzt wird (HOUBEN, *B.* **36**, 3017; HOU., SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3731).

Zinkdiäthyl reagiert in Äther mit Anilin unter Bildung von Zinkdianilid $Zn(NH \cdot C_6H_5)_2$ (FRANKLAND, *J.* **1857**, 419).

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Sauerstoffatom. Bei mehrstündigem Erwärmen äquimolekularer Mengen Anilin und Äthylen-oxyd (Syst. No. 2362) im Druckrohr auf 50° erhält man [β-Oxy-äthyl]-anilin (DEMOLE, *B.* **9**, 1024; *A.* **179**, 127). Beim Erhitzen von Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) mit 3 Mol.-Gew. Anilin auf 140° entsteht β-Oxy-α.γ-dianilino-propan (FAUCONNIER, *C. r.* **106**, 605; **107**, 250; *J.* **1888**, 1062; vgl. v. HÖRMANN, *B.* **16**, 1541; P. COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **37**, 3035; DAINS, BREWSTER, BLAIR, THOMPSON, *Am. Soc.* **44** [1922], 2641).

Dinaphthopyroxoniumbromid (Formel I) (Syst. No. 2394) reagiert mit Anilin unter Bildung von Anilino-dinaphthopyran (Formel II) (ROBYN, *C. r.* **140**, 1644).

I. (CH, O, Br) II. ($NH \cdot C_6H_5$, CH, O)

Mischt man 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) mit 1 Mol.-Gew. Anilin, so entsteht das Anil $C_4H_3O \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ (DE CHALMOT, *A.* **271**, 12). Bringt man Furfurol mit äquimolekularen Mengen von Anilin und salzsaurem Anilin in alkoh. Lösung zusammen, so entsteht 1.5-Bis-phenylimino-pentanon-(2) (bezw. eine desmotrope Form von diesem) („Furfuranilin", S. 211) (STENHOUSE, *A.* **156**, 200; H. SCHIFF, *A.* **201**, 355; **238**, 352; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3826; DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4123; KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 556). Läßt man auf äquimolekulare Mengen Furfurol und Brenztraubensäure in absol.-alkoh. Lösung 1 Mol.-Gew. Anilin einwirken und erwärmt die Mischung noch einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man 2-[Furyl-(2)]-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 4312) (DOEBNER, *A.* **242**, 285). Läßt man diese Reaktion in kaltgehaltener alkoh. oder äther. Lösung vor sich gehen, so entsteht N-Phenyl-β-phenylimino-α'-[furyl-(2)]-α-pyrrolidon

$HC\text{——}CH \quad H_2C\text{————}C:N \cdot C_6H_5$
$HC\text{—}O\text{—}C\text{——}HC\text{—}N(C_6H_5)\text{—}CO$

(Syst. No. 4298) (DOEBNER, *A.* **242**, 284; vgl. v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 487; SIMON, *A. ch.* [8] **12**, 17; BORSCHE, *B.* **41**, 3886). Phthalid (Syst. No. 2463) gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 200—220° N-Phenyl-phthalimidin $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3183) (HESSERT, *B.* **10**, 1450; vgl. *B.* **11**, 239). Beim Kochen von 4-Brom-cumarin (Benzotetronsäurebromid) $C_6H_4<^{CBr:CH}_{O\text{---}CO}$ (Syst. No. 2464) mit der berechneten Menge Anilin entsteht 4-Anilino-cumarin bezw. 4-Phenylimino-cumarin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 2479) (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 204). Das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 2464) liefert beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Anilin in alkoh. Lösung β-Benzoyl-propionsäure-anilid (BIEDERMANN, *B.* **24**, 4080; vgl. FITTIG, *A.* **299**, 4). 6-Phenyl-cumalin $C_6H_5 \cdot C<^{CH\text{—}CH}_{O\text{——}CO}>CH$ (Syst. No. 2465) gibt mit 2 Mol. Anilin eine additionelle Verbindung, die beim Kochen mit konz. Salzsäure in N.α'-Diphenyl-α-pyridon (Syst. No. 3185) übergeht (LEBEN, *B.* **29**, 1677). Bei längerem Kochen von Phthalophenon (Syst. No. 2471) mit 2 Tln. salzsaurem Anilin und 4 Tln. Anilin bildet sich 2.3.3-Triphenyl-phthalimidin $C_6H_4<^{C(C_6H_5)_2}_{CO}>N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3191) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **27**, 2793). Erhitzt man das Lacton der γ-Oxy-α.α.γ-triphenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 2472) längere Zeit mit Anilin auf 150—190°, so erhält man N.β.β.α'-Tetraphenyl-α-pyrrolon

$HC\text{————}C(C_6H_5)_2$
$C_6H_5 \cdot C\text{—}N(C_6H_5)\text{—}CO$

(Syst. No. 3192) (KLOBB, *C. r.* **130**, 1255; *Bl.* [3] **29**, 523).

Einw. von Bernsteinsäure-anhydrid auf Anilin s. S. 91. Einw. von Thiobernsteinsäure-anhydrid auf Anilin s. S. 91. Einw. von Maleinsäureanhydrid und Dibrommaleinsäure-anhydrid s. S. 91. Einw. von Phthalsäureanhydrid auf Anilin s. S. 92. Phenolphthalein (Syst. No. 2539) gibt beim Kochen mit Anilin und salzsaurem Anilin 2-Phenyl-3.3-bis-[4-oxy-

phenyl]-phthalimidin (Phenolphthaleinanilid) $C_6H_4<\overset{C(C_6H_4\cdot OH)_2}{\underset{CO}{}}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3240) (ALBERT, *B*. **26**, 3077).

Erhitzt man Brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) mit Anilin und Zinkchlorid im Druckrohr auf 160° (CANZONERI, OLIVERI, *G*. **16**, 492), oder erhitzt man brenzschleimsaures Anilin mit überschüssigem Anilin (H. SCHIFF, *A*. **239**, 367 Anm. 2), so bildet sich Brenzschleimsäureanilid. Bei langem Erhitzen von Brenzschleimsäure mit Anilin, Zinkchlorid und Calciumoxyd auf 300° im Druckrohr bildet sich α-Naphthylamin (CA., OL., *G*. **16**, 493). Beim Erhitzen von γ-Valerolacton-γ-carbonsäure (Syst. No. 2619) mit Anilin und salzsaurem Anilin bildet sich N-Phenyl-α'-methyl-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-anilid (Syst. No. 3366) (R. MEYER, KISSIN, PFOTENHAUER, *B*. **42**, 2837). Bei Einw. von Anilin auf rohe Cumalinsäure $OC<\overset{O-CH}{CH:CH}>C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) in alkoh. Lösung erhält man α-[Anilinomethylen]-glutaconsäure bezw. α-[Phenyliminomethyl]-glutaconsäure (Syst. No. 1654) (v. PECHMANN, *A*. **273**, 179). Bromcumalinsäure-methylester $OC<\overset{O-CH}{CBr:CH}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$ reagiert mit Anilin unter Bildung von N-Phenyl-β-brom-α-pyridon-β'-carbonsäure-methylester (Syst. No. 3366) (v. PE., *B*. **17**, 2399; vgl. *B*. **18**, 318). Isocumarin-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\overset{CH:C\cdot CO_2H}{CO\cdot O}$ (Syst. No. 2619) gibt bei kurzem Kochen mit überschüssigem Anilin 2-Phenyl-isocarbostyril-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\overset{CH:C\cdot CO_2H}{CO\cdot N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3366) (BAMBERGER, FREW, *B*. **27**, 202). Aus Isocumarin-carbonsäure-(4) erhält man beim Kochen mit überschüssigem Anilin 2-Phenyl-isocarbostyril (Syst. No. 3184) (DIECKMANN, MEISER, *B*. **41**, 3268). α.α'-Dimethyl-γ-pyron-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 2621) gibt beim Kochen mit Anilin und Eisessig N-Phenyl-α.α'-dimethyl-γ-pyridon-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 3368) (CONRAD, GUTHZEIT, *B*. **19**, 25). Analog verläuft die Reaktion mit der Verbindung $SC<\overset{C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)}{C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)}>O$ (Syst. No. 2621) (GUTHZEIT, EPSTEIN, *B*. **20**, 2112). Einw. von Acetylcitronensäureanhydrid auf Anilin s. S. 96.

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen. Das Dianhydrid des Erythrits $\underset{\llcorner O \lrcorner}{CH_2\cdot CH}\cdot\underset{\llcorner O \lrcorner}{CH\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2669) liefert mit Anilin bei Zimmertemperatur β.γ-Dioxy-α.δ-dianilino-butan (Syst. No. 1662) (PRZIBYTEK, *B*. **17**, 1095). Kocht man das Dichlor-fluoran der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2751) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin in Phenollösung mehrere Stunden, so erhält man Chlor-anilinofluoran (Syst. No. 2933) (Höchster Farbw., D. R. P. 85885; *Frdl*. **4**, 234). Erhitzt man das genannte Dichlor-fluoran mit 2 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von Zinkchlorid auf 210—220° (Höchster Farbw., D. R. P. 49057; *Frdl*. **2**, 79) oder mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin auf 220° (Höchster Farbw., D. R. P. 81056; *Frdl*. **4**, 233), so bildet sich Dianilino-fluoran (Syst. No. 2933). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Glykolid $\overset{H_2C\cdot CO\cdot O}{O\cdot CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2759) und Anilin entsteht Glykolsäure-anilid (BISCHOFF, WALDEN, *A*. **279**, 49). Dieselbe Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Polyglykolid (Syst. No. 2759) mit Anilin auf 130° (NORTON, TSCHERNIAK, *C. r*. **86**, 1334; *Bl*. [2] **30**, 104; BI., WA., *A*. **279**, 49). Durch Kochen von Fluorescein (Syst. No. 2835) mit 4 Tln. Anilin und 2 Tln. salzsaurem Anilin erhält man Fluoresceinanilid $\overset{HO\cdot C_6H_3<\overset{O}{}>C_6H_3\cdot OH}{\underset{C_6H_4<\underset{CO}{}>N\cdot C_6H_5}{>C<}}$ (Syst. No. 4300) (O. FISCHER, HEPP, *B*. **26**, 2236). In ähnlicher Weise bildet sich Galleinanilid (Syst. No. 4300) aus Gallein (Syst. No. 2843) (ALBERT, *B*. **27**, 2794; vgl. ORNDORFF, BREWER, *Am*. **26**, 151). Ähnlich entsteht aus Tetraäthylrhodamin (Syst. No. 2933) bei längerem Kochen mit Anilin das entsprechende Anilinderivat (Syst. No. 4383) (Höchster Farbw., D. R. P. 80153; *Frdl*. **4**, 242; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81958; *Frdl*. **4**, 254).

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenen Stickstoffatom. Bei der Einw. von 11,5 g Bromcyan auf ein Gemisch von 20 g Anilin und 8,5 g Pyridin (Syst. No. 3051) in äther. Lösung entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des 1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anils $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5+HBr$ (S. 204)

(KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 123; D. R. P. 155782; *Frdl.* **7**, 330; *C.* **1904** II, 1557; vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 20, 52; ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 340). Das entsprechende chlorwasserstoffsaure Salz dieser Verbindung entsteht neben 2.4-Dinitro-anilin bei der Einw. von Anilin auf N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in alkoholischer Lösung (ZINCKE, *A.* **330**, 367, 369; ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 309, 314). Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit Chlorzinkanilin im geschlossenen Rohr auf 200° bildet sich 2-Anilino-pyridin (Syst. No. 3393) (O. FISCHER, *B.* **32**, 1302). Beim Erwärmen von 4-Chlor-pyridin-chlormethylat mit 2 Mol.-Gew. Anilin in wäßriger Lösung auf dem Wasserbade bildet sich 4-Anilino-pyridin-chlormethylat (O. FISCHER, DEMETER, *B.* **32**, 1309). Leitet man in ein mit platiniertem Asbest versetztes Gemisch von salzsaurem Chinolin (Syst. No. 3077) und von Anilin bei 175—180° Sauerstoff, so erhält man 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) neben Dichinolyl-(2.6′) (Syst. No. 3491) (WEIDEL, *M.* **8**, 123; vgl. CLAUS, *B.* **14**, 1939). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-chinolin und Anilin auf ca. 200° entsteht 2-Anilino-chinolin (Syst. No. 3396) (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* **18**, 1532). Analog erhält man durch Erhitzen von 4-Chlor-chinolin mit Anilin auf 120° 4-Anilino-chinolin und durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-chinolin mit Anilin auf 130° 2.4-Dianilino-chinolin (Syst. No. 3409) (EPHRAIM, *B.* **23**, 2229).

3-Oxy-pyridin (Syst. No. 3111) liefert bei Behandlung mit Anilin und Bromcyan 1.5-Bis-phenylimino-pentanon-(2) bezw. eine desmotrope Form von diesem als bromwasserstoffsaures Salz (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3827; vgl. DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4123). Beim Einleiten eines schwachen Sauerstoffstromes in ein auf 220—230°, höchstens 235° erhitztes Gemisch äquimolekularer Mengen von salzsaurem 6-Oxy-chinolin (Syst. No. 3114), salzsaurem Anilin und Anilin bei Gegenwart von platiniertem Asbest entstehen 6-[Aminophenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) und 6-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3425) (WEIDEL, v. GEORGIEVICS, *M.* **9**, 139). Bromsuccinimid (Syst. No. 3201) gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade Anilinosuccinimid (Syst. No. 3427) (KUSSEROW, *A.* **252**, 161). Beim Erwärmen von Maleinimid (Syst. No. 3202) mit Anilin auf dem Wasserbade entsteht Äthylendicarbonsäure-amid-anilid (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **14** I, 216). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Maleïnanil (Syst. No. 3202) und Anilin auf 100° entsteht Anilino-succinanil (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 160). Isatin (Syst. No. 3206) liefert beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol Isatin-β-anil (Phenylimesatin) $C_6H_4<{C(:N\cdot C_6H_5)\atop NH}>CO$ (Syst. No. 3206) (ENGELHARDT, *J.* **1855**, 541). Isatin-α-anil $C_6H_4<{CO\atop NH}>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3206) liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Borsäure, Isatindianil (Syst. No. 3206) (HELLER, *B.* **40**, 1297). Beim Erhitzen von Phthalimid (Syst. No. 3207) mit Anilin entsteht Phthalanil (Syst. No. 3210) (PIUTTI, *B.* **13**, 1322). Kocht man 2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3249) mit 4—5 Tln. Anilin, so erhält man neben 2.6-Dianilino-pyridin-carbonsäure-(4) als Hauptprodukt das Anilid dieser Säure (BITTNER, *B.* **35**, 2933). Läßt man 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3364) mit überschüssigem Anilin ca. 14 Tage stehen, so erhält man Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid und ein Produkt [Malonsäure-äthylester-amid(?)], das beim Kochen mit Anilin Malonsäure-dianilid liefert (GUTHZEIT, BAUD, *A.* **265**, 147).

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-2-chlormethylat („Antipyrinchlorid"; Syst. No. 3465) mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 125° erhält man das salzsaure Salz des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anils (Syst. No. 3561) (MICHAELIS, HEPNER, *B.* **33**, 3275). Erhitzt man aber „Antipyrinchlorid" mit Anilin auf 250°, so entsteht 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (Syst. No. 3561) (MI., GUNKEL, *B.* **34**, 723; vgl. MI., HEPNER, *B.* **36**, 3272). Bei der Einw. von 6 g 2.4-Dichlor-5-brom-pyrimidin (Syst. No. 3469) auf 10 g Anilin entsteht 5-Brom-2.4-dianilino-pyrimidin bezw. 5-Brom-2.4-bis-phenylimino-pyrimidin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3588) (WHEELER, BRISTOL, *Am.* **33**, 444). 4-Chlor-cinnolin $C_6H_4<{CCl:CH\atop N=N}$ (Syst. No. 3480) gibt mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin bei gelindem Erwärmen 4-Anilino-cinnolin (Syst. No. 3716) (BUSCH, KLETT, *B.* **25**, 2851). Versetzt man eine alkoh. Lösung des Eisenchloriddoppelsalzes des Phenazin-mono-chlorphenylats mit 5 Mol.-Gew. Anilin, filtriert vom Eisenhydroxyd ab und läßt das Filtrat an der Luft verdunsten, so erhält man 2-Anilino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Phenyl-aposafranin) (Syst. No. 3719) und 2.3-Dianilino-phenazin-9-chlorphenylat (salzsaures Anilino-phenylaposafranin) (Syst. No. 3745) (KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, *B.* **30**, 2625). Erwärmt man 2-Chlor-phenazin-9-chlorphenylat in verd. Alkohol mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Anilin, so bildet sich 2-Anilino-phenazin-9-chlorphenylat (O. FISCHER, HEPP, *B.* **30**, 1831). Beim Erwärmen von Anhydro-2-oxy-9-phenyl-phenazoniumhydroxyd (Aposafranon) (Syst. No.

3513) mit der gleichen Menge salzsauren Anilins und der 2—3fachen Menge Anilin auf dem Wasserbade entsteht das Anilinoaposafranon der Formel I (Syst. No. 3770) (O. FI., HEPP, *B.* **28**, 2286). Beim Erhitzen von dem Anhydro-9-oxy-11-phenyl-ang.-naphthophenazoniumhydroxyd (Rosindon) (Syst. No. 3516) (s. Formel II) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120—140° erhält man das Phenylrosindulin der Formel III (Syst. No. 3722) (O. FI., HEPP, *A.* **256**, 242). Kocht man Indigo (Syst. No. 3599) mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von wasserfreier Borsäure, so erhält man Indigodianil $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)}{NH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$ nebst dessen Leukoverbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_5)}{NH}>C\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3751) (GRANDMOUGIN, DESSOULAVY, *B.* **42**, 3638). Erhitzt man Parabansäure (Syst. No. 3614) mit Anilin oder gibt man Anilin zu einer kochenden Lösung von Parabansäure, so bildet sich Oxalursäure-anilid (Syst. No. 1618) (LAURENT, GERHARDT, *A.* **36**, 25). Alloxan (Syst. No. 3627) gibt in wäßr. Lösung mit Anilin ein Salz, das sich beim Erwärmen mit Wasser in „Anilalloxan" $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 3775) umlagert (PELLIZZARI, *G.* **17**, 412). Durch Kochen von Alloxantin mit der gleichen Menge salzsauren Anilins und der zehnfachen Menge Wasser erhält man Dibarbituryl-anilin $\left[OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>CH\right]_2N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3774) (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 475). Das Anthrachinonazin (Syst. No. 3632) der Formel IV liefert beim Kochen mit viel Anilin das Anilino-indanthren (Syst. No. 3774) der Formel V (SCHOLL, *B.* **36**, 3414; SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **36**, 3438). Einw. von Diazoessigsäureäthylester auf Anilin s. S. 107. Erhitzt man salzsaures Aposafranin (Syst. No. 3719) mit Anilin auf dem Wasserbade, so bilden sich salzsaures Anilinoaposafranin (Formel VI) (Syst. No. 3745) und Anilinophenylaposafranin (Formel VII) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 364; vgl. KEHRMANN, *B.* **26**, 1711).

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen. Beim Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin $C_6H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N(C_6H_5)}{CH_2\cdot N(C_6H_5)}>CH_2$ (Syst. No. 3796) mit Anilin und wenig Alkohol auf 100° bildet sich Methylen-dianilin (S. 184) (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1806). Läßt man Anilin und salzsaures Anilin in der Kälte auf Anhydroformaldehydanilin einwirken, so entsteht [4-Amino-benzyl]-anilin (Syst. No. 1778) (Höchster Farbw., D. R. P. 87934; *Frdl.* **4**, 66). Erhitzt man Anhydroformaldehydanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin, so erhält man 4.4'-Diamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (Höchster Farbw., D. R. P. 53937; *Frdl.* **2**, 53). Beim Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin mit Anilin, salzsaurem Anilin und Nitrobenzol bei Gegenwart von etwas Eisenchlorür auf ca. 170° bildet sich salzsaures Pararosanilin (Syst. No. 1865) (H. F., D. R. P. 61146; *Frdl.* **3**, 112). Behandelt man Cyanurchlorid (Syst. No. 3799) mit Anilin bei Gegenwart von Wasser (LAURENT, *A.* **60**, 273) oder von Äther (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 294), so entsteht 6-Chlor-2.4-dianilino-1.3.5-triazin bezw. 6-Chlor-2.4-bis-phenylimino-1.3.5-triazin-tetrahydrid-(2.3.4.5) (Syst. No. 3888). Bei direkter Einw. von Anilin auf Cyanurchlorid erfolgt unter starker Wärmeentwicklung Bildung von Triphenyl-

melamin (Syst. No. 3889) (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 3219). Mehrtägiges Erhitzen von Cyanursäure (Syst. No. 3889) mit überschüssigem Anilin auf 180° liefert Carbanilid (CLAUS, *A.* **179**, 126).

Beispiele für die Einwirkung von Verbindungen mit cyclisch gebundenen Sauerstoff- (bezw. Schwefel-)Atomen und Stickstoffatomen. Anilin gibt mit 4-Nitro-isoxazol (Syst. No. 4192) in Alkohol α-Nitro-β-phenylimino-propionsäure-nitril (Syst. No. 1652) (HILL, HALE, *Am.* **29**, 270). 2-Chlor-benzoxazol (Syst. No. 4195) reagiert mit Anilin unter Bildung von 2-Anilino-benzoxazol bezw. Benzoxazolon-anil (Syst. No. 4278) (SEIDEL, *J. pr.* [2] **42**, 456). Das analoge Benzthiazolderivat erhält man aus 2-Chlor-benzthiazol (Syst. No. 4195) durch Erhitzen mit Anilin (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 1130). Versetzt man eine überschüssiges salzsaures Anilin enthaltende alkoh. Lösung von Phenoxazin $C_6H_4<{NH \atop O}>C_6H_4$ (Syst. No. 4198) mit alkoh. Eisenchloridlösung, so erhält man das Eisenchloriddoppelsalz des Farbstoffs, dem als Leukoverbindung das 2-Anilino-phenoxazin (Syst. No. 4344) nebenstehender Formel zugrunde liegt (KEHRMANN, STAMPA, *A.* **322**, 13). In des Phenthiazin (Thiodiphenylamin) $C_6H_4<{NH \atop S}>C_6H_4$ (Syst. No. 4198) lassen sich durch Behandlung mit Anilin und einem Oxydationsmittel ($FeCl_3$) 1 und 2 Anilinogruppen einführen; man erhält Farbsalze, denen als Leukoverbindungen das 2-Anilino-phenthiazin (Formel I) (Syst. No. 4344) und das 2.7-Dianilino-phenthiazin (Formel II) (Syst. No. 4367) zugrunde liegen (KEHRMANN, VESELÝ, *B.* **34**, 4173; *A.* **322**, 39, 40; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 126410; *Frdl.* **3**, 503; *C.* **1902** I, 87).

[Formel: NH / O — ·NH·C_6H_5]

I. [Formel: NH / S — ·NH·C_6H_5] II. C_6H_5·NH· [Formel: NH / S] ·NH·C_6H_5

Beim Erwärmen von 2-Oxo-4-methyl-thiazolin (Syst. No. 4272) mit der äquimolekularen Menge Anilin erhält man 2-Phenylimino-4-methyl-thiazolin (Syst. No. 4272) (HANTZSCH, WEBER, *B.* **20**, 3130). Durch Erhitzen von Saccharin (Syst. No. 4277) mit Anilin erhält man o-Sulfamid-benzoesäure-anilid (Syst. No. 1660) (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 346). Saccharinimid $C_6H_4<{C(:NH) \atop SO_2}>NH$ (Syst. No. 4277) liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 200° unter Druck Saccharin-anil $C_6H_4<{C(:N\cdot C_6H_5) \atop SO_2}>NH$ (JESURUN, *B.* **26**, 2297). N-Phenyl-saccharin gibt beim Erhitzen mit Anilin o-Sulfo-benzoesäure-dianilid (Syst. No. 1665) (REMSEN, KOHLER, *Am.* **17**, 338). Kochen von Benzoxazolon (Syst. No. 4278) mit Anilin liefert Carbanilid (YOUNG, DUNSTAN, *Soc.* **93**, 1054, 1057). Beim Kochen von Benzoxazolthion $C_6H_4<{NH \atop O}>CS$ (Syst. No. 4278) mit Anilin bildet sich Benzoxazolon-anil (KALCKHOFF, *B.* **16**, 1826). Beim Kochen von 2-Phenylimino-4.5-benzo-1.3-oxazindihydrid (Phenylimino-cumazondihydrid) $C_6H_4<{NH-C:N\cdot C_6H_5 \atop CH_2\cdot O}$ (Syst. No. 4278) mit überschüssigem Anilin entsteht 3-Phenyl-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3567) neben Carbanilid (PAAL, VANVOLXEM, *B.* **27**, 2424). Beim Erwärmen von 6-Oxo-2-methyl-4.5-benzo-1.3-oxazin (Acetylanthranil) $C_6H_4<{N=C\cdot CH_3 \atop CO\cdot O}$ (Syst. No. 4279) mit der äquimolekularen Menge Anilin auf dem Wasserbade entsteht 3-Phenyl-4-oxo-2-methyl-chinazolin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 3568) (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3482). Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon-(5) $C_6H_5\cdot CH:C<{CO-O \atop N=C\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4284) mit Anilin bildet sich α-Benzimino-hydrozimtsäure-anilid bezw. α-Benzamino-zimtsäure-anilid (Syst. No. 1652) (ERLENMEYER jun., *B.* **33**, 2036; vgl. *A.* **337**, 266). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Isatosäureanhydrid $C_6H_4<{CO\cdot O \atop NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4298) und Anilin auf 60° bildet sich Anthranilsäure-anilid (KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 476). Verreibt man salzsaures N-Phenyl-phenoxazim (s. bei dem 2-Anilino-phenoxazin der Formel III, Syst. No. 4344) mit Anilin und salzsaurem Anilin und läßt die Mischung nach Zusatz

III. [Formel: NH / O — ·NH·C_6H_5] IV. C_6H_5·NH· [Formel: NH / O] ·NH·C_6H_5

von Alkohol einige Tage an der Luft stehen, so entsteht salzsaures Anilino-N-phenyl-phenoxazim (s. bei dem 2.7-Dianilino-phenoxazin der Formel IV, Syst. No. 4367) (KEHRMANN, STAMPA,

A. **322**, 14). Behandelt man salzsaures Phenthiazim (s. bei der Leukoverbindung 2-Amino-phenthiazin der Formel I, Syst. No. 4344) — zweckmäßig in Form des Zinkchloriddoppelsalzes — mit Anilin bei Gegenwart von Luft, so erhält man salzsaures Phenylthionin (s. bei der Leukoverbindung 2-Amino-7-anilino-phenthiazin der Formel II, Syst. No. 4367) (KEHRMANN,

I. (NH, S, $\cdot NH_2$) II. $C_6H_5\cdot NH\cdot$ (NH, S) $\cdot NH_2$

KEHRMANN, SCHAPOSCHNIKOW, D. R. P. 96859; *Frdl.* **5**, 348; *C.* **1898** II, 565; SCHA., Ж. **32**, 240; *C.* **1900** II, 341; KE., SCHA., *B.* **33**, 3292). Erwärmt man ein Salz des Meldolablaus (s. bei der Leukoverbindung, dem 2-Dimethylamino-ang.-$\beta.\alpha$-naphthophenoxazin der Formel III,

III. (NH, O) $\cdot N(CH_3)_2$ IV. $C_6H_5\cdot NH\cdot$ (NH, O) $\cdot N(CH_3)_2$

Syst. No. 4347) mit Anilin, so erhält man ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das 2-Dimethylamino-9-anilino-ang.-$\beta.\alpha$-naphthophenoxazin (Syst. No. 4370) der Formel IV entspricht (NIETZKI, BOSSI, *B.* **25**, 2998; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 56722; *Frdl.* **3**, 374).

Bei der Einw. von 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-thiobiazolin (Syst. No. 4510) (Formel V) auf Anilin, zweckmäßig unter Zusatz von Alkohol, entsteht das Triphenyl-endothio-

V. $C_6H_5\cdot N — N$ / $C_6H_5\cdot IC\cdot S\cdot C\cdot S\cdot CH_3$ VI. $C_6H_5\cdot N —— N$ / $C_6H_5\cdot C{<}^{N(C_6H_5)}_{S}{>}C$ / $I{>}$ CH_3

triazolin-jodmethylat (Formel VI) (Syst. No. 4671) (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 229; vgl. BU., MEHRTENS, *B.* **38**, 4052). Erwärmt man bei Ausführung dieser Reaktion, so bildet sich Phenyl-benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester $C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ (Syst. No. 2041) als Nebenprodukt (BU., KA., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 230).

Beim Erhitzen von Phenyl-endothio-thiobiazolin $C_6H_5\cdot N —— N$ / $HC{<}^{S}_{S}{>}C$ (Syst. No. 4621) mit Anilin auf ca. 140° erhält man 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (BU., SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 247). Beim Erhitzen des Diphenyl-endothio-thiobiazolins

VII. $C_6H_5\cdot N —— N$ / $C_6H_5\cdot C{<}^{S}_{S}{>}C$ VIII. $C_6H_5\cdot N —— N$ / $C_6H_5\cdot C{<}^{S}_{N}{>}C$ / C_6H_5

(Formel VII) (Syst. No. 4625) mit der gleichen Menge Anilin auf 150—160° entsteht das Triphenyl-endothio-triazolin (Formel VIII) (Syst. No. 4671) (BU., KA., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 219).

Biochemisches Verhalten.

Anilin riecht schwach, angenehm; der Geschmack ist aromatisch brennend (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 49).

Anilin ist ein Blutgift (OLIVIER, BERGSON, *Journ. de Physiol.* **6** [1863], 368). Es bewirkt Methämoglobinbildung und bringt die roten Blutkörperchen zum Zerfall. Es setzt den Gehalt des Blutes an disponiblem Sauerstoff herab und erzeugt dadurch Cyanose. Es reizt und lähmt das Zentralnervensystem (KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 787). Die Vergiftung kann durch Einatmung der Dämpfe, durch Einnehmen oder durch Benetzung der Haut erfolgen (KOBERT).

Anilin und seine Salze wirken stark antipyretisch sowie auch analgetisch (FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 254).

Auch für Kaninchen (per os) (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 53) und Meerschweinchen (bei subcutaner Einverleibung) (FRÄNKEL, S. 257) sowie für weiße Mäuse (bei äußerer Applikation) (SCHWENKENBECHER, *Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Rubner], physiol. Abt.* **1904**, 145) ist Anilin giftig.

Im Organismus wird Anilin entgiftet durch Übergang in 4-Amino-phenylschwefelsäure (?), welche als Alkalisalz im Harn erscheint (SCHMIEDEBERG, *A. Pth.* **8**, 10). Eine weitere Entgiftung findet durch Umwandlung in Anilinschwarz oder eine ähnliche Verbindung statt, die im Blut abgelagert wird und auf der Höhe der Vergiftung auch im Harn nachweisbar ist (v. ENGELHARDT, s. bei KOBERT). Im Harn von mit Anilin vergifteten Menschen wurde außer gepaartem 4-Amino-phenol und einem dunklen Farbstoff auch Anilin, 4-Amino-phenol, Hämoglobin, Methämoglobin und sehr reichlich Urobilin nachgewiesen (KOBERT). Nach

Verfütterung an Hunde findet man im Harn regelmäßig Gallenfarbstoff, in der Galle Hämoglobin; bei größeren Dosen wird der Harn hämoglobinhaltig und enthält schließlich fuchsinähnliche Farbstoffe (FRÄNKEL, S. 76).

Weiteres über das biochemische Verhalten des Anilins s. bei BAUM in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I, 1. Hälfte [Berlin 1911], S. 208.

Verwendung.

Anilin findet in größtem Maße Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen (z. B. Aminoazobenzol, Chrysoidin, Chromotrop, Fuchsin, Safranin, Indulin, Anilinschwarz; Näheres siehe in G. SCHULTZ, Farbstofftabellen [Berlin 1920]) bezw. von Zwischenprodukten (z. B. Dimethylanilin, Diphenylamin, Benzylanilin, Phenylglycin, Sulfanilsäure, Phenylhydrazin, Chinolin). Ferner werden mit Hilfe von Anilin hergestellt die Heilmittel Antifebrin (Acetanilid), Euphorin (Phenylurethan), Atoxyl (4-Amino-phenylarsinsäure), Arsacetin (4-Acetamino-phenylarsinsäure), Atophan [2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)] sowie der Entwickler Hydrochinon.

Analytisches.

Farbreaktionen. Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb (RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 66; A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 55). Anilin und seine Salze geben in wäßr. Lösung mit Chlorkalk eine schnell vorübergehende violette Färbung (RU., *Ann. d. Physik* **31**, 66, 514; A. W. Ho., *A.* **47**, 54). Erklärung dieser Reaktion: RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2070. Fügt man zur Lösung des Anilins in konzentrierter Schwefelsäure einen Tropfen einer wäßr. Kaliumdichromatlösung, so entsteht eine blaue, bald verschwindende Färbung (BEISSENHIRTZ, *A.* **87**, 376). Weitere Farbreaktionen des Anilins mit oxydierenden Agenzien, z. B. mit Salpetersäure: BRAUN, *Fr.* **6**, 72, mit Chloraten: BÖTTGER, *Fr.* **6**, 455, mit Bromsäure, Jodsäure, Vanadinsäure, Chromsäure, Permangansäure, Kaliumferricyanid, Mangandioxyd, Bleidioxyd: LAAR, *B.* **15**, 2086, mit Nitriten: DENIGÈS, *Chem. N.* **73**, 27, mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1421, mit Salpetersäure + Kaliumchlorat, Natriumhypochlorit, Natriumnitrit, Bleidioxyd, Mangandioxyd, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat, mit Natriumsuperoxyd, mit Bariumsuperoxyd: PESET, *Fr.* **48**, 37. Versetzt man eine sehr verdünnte wäßr. Anilinlösung mit Chlorkalk und dann mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelammonium, so entsteht eine rosenrote Färbung (noch bei 1 Tl. Anilin in 250000 Tln. Wasser) (JACQUEMIN, *B.* **9**, 14, 33).

Quantitative Bestimmung von Anilin. Man titriert das Anilin in verd. salzsaurer Lösung mit $KBrO_3 + KBr$, wobei es in Tribromanilin übergeht (VAUBEL, *J. pr.* [2] **67**, 476; RIEDEL, *Ph. Ch.* **56**, 243; vgl. REINHARDT, *Ch. Z.* **17**, 413). Man läßt 1 g Anilin mit 10 ccm eines Gemisches aus Essigsäureanhydrid und Dimethylanilin (1 Tl. Anhydrid + 10 Vol. Tl. Base) 1 Stde. stehen und titriert nach Zusatz von Wasser das nicht gebundene Essigsäureanhydrid mit Barytwasser gegen Lackmus oder Phenolphthalein (GIRAUD, *Bl.* [3] **2**, 143; vgl. REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **22**, 1005; *Ch. Z.* **13**, 407; *Bl.* [3] **2**, 482; **7**, 211). Man titriert das Anilin in saurer Lösung unter guter Kühlung mit Natriumnitritlösung; den Endpunkt der Reaktion erkennt man an dem Auftreten von freier salpetriger Säure mittels Jodkaliumstärkepapiers (BUCHERER in LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. IV [Berlin 1924], S. 897). — Bestimmung von Anilin in einem Gemisch mit Methylanilin und Dimethylanilin: Man löst 7—8 g des Basengemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt die Lösung auf 100 ccm. 10 ccm dieser Lösung versetzt man bei 0° mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, bezogen auf reines Anilin, und gießt die Lösung in eine titrierte, mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von R-Salz [Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)], welche im Liter eine ca. 10 g Naphthol äquivalente Menge davon enthält; man fällt den entstandenen Azofarbstoff mit Kochsalz aus. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volum R-Salzlösung fest, welches nötig ist, das aus dem Anilin entstandene Benzoldiazoniumchlorid zu binden (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **22**, 1004; *Ch. Z.* **13**, 407; vgl. VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 465).

Bestimmung von Wasser in Anilin: DOBRINER, SCHRANZ, *Fr.* **34**, 740.

Additionelle Verbindungen des Anilins.

Verbindung $C_{21}H_{23}O_6N_2P = 2\,C_6H_7N + C_9H_9O_6P$ s. Bd. III, S. 614.

Verbindung mit Zinntrimethyljodid (Bd. IV, S. 633) $C_{15}H_{23}N_2ISn = 2\,C_6H_7N + C_3H_9ISn$. *B.* Aus den Komponenten (CAHOURS, *A.* **122**, 58). Tafeln (aus Alkohol) oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Destilliert ohne Zersetzung. — Verbindung mit Zinntriäthyljodid (Bd. IV, S. 633) $C_{18}H_{29}N_2ISn = 2\,C_6H_7N + C_6H_{15}ISn$. *B.* Aus den Komponenten (CAHOURS, *A.* **122**, 57; WERNER, PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **17**, 97). Weiße Blättchen (aus Alkohol oder Anilin). F: 58° (W., P.). Leicht löslich in Alkohol (C.; W., P.), löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser (C.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser erst nach längerer Zeit (C.).

Verbindung mit m-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 258). Vgl. darüber KREMANN, *M.* **25**, 1295; *B.* **39**, 1023. — **Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol** (Bd. V, S. 271) $C_{12}H_{10}O_6N_4 = C_6H_7N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und 1.3.5-Trinitro-benzol (HEPP, *A.* **215**, 356; vgl. auch KREMANN, *M.* **25**, 1293). Rote Blättchen (aus Benzol). F: 123—124° (H.). Ziemlich löslich in warmem Benzol; fast unlöslich in kaltem Alkohol (H.). Zersetzt sich in seine Komponenten beim Liegen an der Luft und beim Waschen mit Alkohol sowie beim Übergießen mit verd. Säuren (H.). — **Verbindung mit 1.2.3.5-Tetranitro-benzol** (Bd. V, S. 276). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 180°; verliert schon beim Trocknen Anilin (NIETZKI, DIETSCHY, *B.* **34**, 57). — **Verbindung mit 3.5-Dinitro-toluol** (Bd. V, S. 341) $C_{13}H_{13}O_4N_3 = C_6H_7N + C_7H_6O_4N_2$. *B.* Aus den Komponenten (KREMANN, RODINIS, *M.* **27**, 179). F: 44,5°. — **Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol** (Bd. V, S. 347) $C_{13}H_{12}O_6N_4 = C_6H_7N + C_7H_5O_6N_3$. *B.* Analog der Verbindung mit Trinitrobenzol (HEPP, *A.* **215**, 365; vgl. auch KREMANN, *M.* **25**, 1302). F: 83—84° (H.). Gleicht in ihren Eigenschaften der Verbindung mit Trinitrobenzol (H.). — **Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol** (Bd. V, S. 360) $C_{14}H_{14}O_6N_4 = C_6H_7N + C_8H_7O_6N_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in Benzol oder Alkohol (WEISWEILLER, *M.* **21**, 45; SCHULTZ, *B.* **42**, 2635). Hellrote Prismen. F: 44—45° (W.). 45° (SCH.). — **Verbindungen mit 2.4.6-Trinitro-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol** (Bd. V, S. 438) $C_{17}H_{20}O_6N_4 = C_6H_7N + C_{11}H_{13}O_6N_3$. *B.* Neben der Verbindung $2\,C_6H_7N + 3\,C_{11}H_{13}O_6N_3$ (s. u.) beim Lösen von 2.4.6-Trinitro-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol in überschüssigem Anilin in der Wärme; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung $2\,C_6H_7N + 3\,C_{11}H_{13}O_6N_3$ aus, während die Verbindung $C_6H_7N + C_{11}H_{13}O_6N_3$ gelöst bleibt (BAUR, *B.* **24**, 2838). F: 58—59°. — $C_{45}H_{53}O_{18}N_{11} = 2\,C_6H_7N + 3\,C_{11}H_{13}O_6N_3$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. Derbe Krystalle. F: 64°; zerfällt bei der Einw. von Wasserdampf oder von Säure in die Komponenten (BAUR).

Verbindung mit Phenyljodacetylen (Bd. V, S. 513) $C_{14}H_{12}NI = C_6H_5\cdot C\!:\!C\cdot \overset{III}{I}(H)(NH\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenyljodacetylen und Anilin in der Kälte (NEF, *A.* **308**, 299). — Farblose Nadeln. F: 44—46°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Ligroin. — Färbt sich beim Aufbewahren, besonders schnell in Lösungen, gelb und wandelt sich schließlich in ein schwarzes Harz um. Beim Erhitzen mit absol. Äther im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Phenylacetylen neben Anilin, p-Jod-anilin und harzigen Produkten. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol werden Phenylacetylen und Anilin gebildet. Alkoholische Kalilauge liefert bei 100° Phenylacetylen, Phenyljodacetylen und Anilin. Beim Behandeln mit Jod in ätherischer Lösung entsteht neben Anilin Trijodstyrol, beim Behandeln mit Acetanhydrid Acetanilid und Phenyljodacetylen.

Verbindung mit Triphenylmethan (Bd. V, S. 698) $C_{25}H_{23}N = C_6H_7N + C_{19}H_{16}$. *B.* Beim Lösen von Triphenylmethan in siedendem Anilin (WERNER, SUMMERER, *B.* **39**, 1289; HARTLEY, THOMAS, *Soc.* **89**, 1027). — Würfelförmige Krystalle. F: 84° (W., S.).

Verbindung mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-inden-(1)-ol-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 696) $C_{15}H_8O_2NCl_5 = C_6H_7N + C_9HO_2Cl_5$ s. S. 121.

Verbindung mit β-Benzildioxim (Bd. VII, S. 761) $C_{26}H_{26}O_2N_4 = 2\,C_6H_7N + C_{14}H_{12}O_2N_2$ (PETRENKO-KRITSCHENKO, KASANEZKI, Ж. **32**, 288; *B.* **33**, 855). — **Verbindung mit dem Oxim des 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-ons-(5)** (Bd. VIII, S. 220) $C_{36}H_{35}O_2N_3 = 2\,C_6H_7N + C_{24}H_{21}O_2N$ (PE.-KR., KA., Ж. **32**, 289; *B.* **33**, 856).

Verbindung mit 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 675) $C_{22}H_{19}O_{10}N_5 = C_6H_7N + C_{16}H_{12}O_{10}N_4$. *B.* Aus Anilin und 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylessigsäure-äthylester bei 120—130° (WERNER, SUMMERER, *B.* **39**, 1291). — Goldgelbe Blätter (aus Anilin + absol. Alkohol). Schwärzt sich beim Liegen an der Luft oder beim Erhitzen auf ca. 91° und schmilzt bei 96,5° unter Zersetzung.

N-Metallderivate des Anilins, Metallanilide.

Natriumphenylamid, Natriumanilid, Anilinnatrium $C_6H_5\cdot NHNa$. *B.* Durch Erhitzen von Natriumamid mit Anilin im Leuchtgasstrom erst auf 120°, zuletzt auf 160° bis 170° (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 464). Durch Einw. von metallischem Natrium auf wasserfreies Anilin in Gegenwart von wenig Zinn-Natrium bei 175—180° (BELART, D.R.P. 207981; *C.* **1909** I, 1283). Durch Einw. von metallischem Natrium auf Anilin in Gegenwart einer geringen Menge Nickeloxyd bei 140° (Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, D.R.P. 215339; *C.* **1909** II, 1512). Harte, poröse, sehr hygroskopische Masse. Graugelb (TI.). — **Anilinmagnesiumjodid** $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$. *B.* Entsteht neben Äthan durch Einw. von Anilin auf eine äther. Äthylmagnesiumjodid-Lösung oder auf eine äther. Lösung von Äthyljodid in Gegenwart von Magnesium (MEUNIER, *C. r.* **136**, 759; vgl. HOUBEN, *B.* **39**, 3017). Schwach gefärbte Nadeln. Löslich in Äther (MEU.). Wird durch Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Anilin zersetzt (MEU.). Durch Einw. von Säureestern in Äther

entstehen die entsprechenden Anilide, so z. B. entsteht mit Essigsäureäthylester Acetanilid, mit Benzoesäureäthylester Benzanilid (BODROUX, *C. r.* **138**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832), mit Jodessigsäureäthylester Jodessigsäureanilid (Bo., TABOURY, *Bl.* [4] 1, 912), mit Oxalester Oxalsäuredianilid (Bo., *C. r.* **142**, 401). Bei der Einw. auf Kohlensäurediäthylester in Äther entsteht Phenylurethan (Bo., *C. r.* **140**, 1108; *Bl.* [3] **33**, 835). — Verbindungen von Anilin mit MgI_2 s. S. 125. — Calciumdianilid, Calciumanilid $(C_6H_5\cdot NH)_2Ca$. *B.* Beim Erhitzen von Calcium mit Anilin auf 200° in Wasserstoff unter Druck (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* **361**, 44). Weißes Krystallpulver. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, kaltem Anilin. Zersetzt sich mit Wasser in Anilin und Calciumhydroxyd. Schwärzt sich bei der Einw. von gasförmigem Sauerstoff unter Bildung von harzigen Produkten. Gibt mit Äthyljodid in absol. Äther Monoäthylanilin. Liefert mit Benzoylchlorid in Äther Benzanilid. Bei der Einw. von Phosgen im Wasserstoffstrom entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff. Schwefelkohlenstoff reagiert unter Bildung von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff. Gibt bei der Einw. von CO_2 das Calciumsalz der Carbanilsäure. — Zinkdianilid, Zinkanilid $(C_6H_5\cdot NH)_2Zn$. *B.* Aus Anilin und Zinkdiäthyl (FRANKLAND, *J.* **1857**, 419). Zerfällt mit Wasser in Anilin und Zinkoxyd. — Quecksilberdianilid, Mercurianilid $(C_6H_5\cdot NH)_2Hg$. Zur Konstitution vgl. PESCI, *G.* **27** I, 569; **28** II, 443; *Z. a. Ch.* **15**, 213. *B.* Man gießt eine Sublimatlösung zu einer wäßr. Lösung des Anilins, welche die berechnete Menge KOH enthält (PESCI, *Z. a. Ch.* **15**, 213; vgl. *R. A. L.* [5] 1 I, 312; *G.* **22** I, 373). Sechseckige Tafeln (aus 15%iger Kalilauge, welche 1,5% Anilin enthält). Wird von Schwefelammonium schon in der Kälte unter Bildung von Quecksilbersulfid zersetzt (DIMROTH, *B.* **35**, 2038). Wird von Natriumthiosulfat, von Kaliumjodid sowie von Ammoniumbromid unter Bildung von Anilin zersetzt (P., *G.* **28** II, 442). Liefert mit Essigsäure Aminophenylquecksilberacetat $H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 2355) (P., *G.* **22** I, 377; vgl. P., *G.* **27** I, 569; *Z. a. Ch.* **15**, 213; DI., *B.* **35**, 2037). Zerfällt mit CS_2 in Quecksilbersulfid und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (P., *G.* **27** I, 572; *Z. a. Ch.* **15**, 214). Liefert mit Thioharnstoff Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) neben Anilin und HgS, mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff Triphenylguanidin neben Anilin und HgS (MONTECCHI, *G.* **28** II, 434). — $C_6H_5\cdot NH\cdot Hg\cdot O\cdot HgCl$ (?). *B.* Aus salzsaurem Anilin und überschüssigem Quecksilberacetamid (Bd. II, S. 177) in Wasser (FÜRTH, *M.* **23**, 1157). Gelber Niederschlag. Löst sich in einer wäßr. Lösung von überschüssigem salzsaurem Anilin; aus dieser Lösung wird bei weiterem Zusatz von salzsaurem Anilin die Verbindung $2C_6H_7N+HgCl_2$ (?) (S. 126) gefällt. — Verbindungen des Anilins mit Quecksilbersalzen s. S. 126. — C-Quecksilberverbindungen des Anilins s. Syst. No. 2345 und 2355.

Salze des Anilins mit anorganischen Säuren.

$C_6H_7N + HF + 1^1/_2H_2O$. Luftbeständige Nadeln (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 49). — $C_6H_7N + 2HF$. Gerade abgeschnittene Tafeln. Luftbeständig; in Wasser und Alkohol unverändert löslich (W., L.). — $C_6H_7N + 3HF + ^1/_2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Luftbeständig (W., L.). — $2C_6H_7N + HCl$. *Darst.* Man löst 2 Tle. Anilin in einer Lösung von 1 Tl. gewöhnlichem Anilinhydrochlorid und läßt über Kalk verdunsten (SSELIWANOW, Ж. **35**, 436; *Ch. Z.* **27**, 554). Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Ss.). Ist nicht triboluminescent (TSCHUGAJEW, Ж. **36**, 1249; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 54). Verwandelt sich beim Stehen an der Luft sowie über Schwefelsäure, desgleichen beim Behandeln mit Äther u. dgl. in das gewöhnliche Hydrochlorid $C_6H_7N + HCl$ (Ss.). — $C_6H_7N + HCl$. Blätter oder Nadeln. Zeigt starke Triboluminescenz (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1824; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 54). F: 192° (PINNER, *B.* **14**, 1083), 194° (KURBATOW, Ж. **34**, 255; *C.* **1902** II, 89), 198° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). Kp_{760}: 245° (ULLMANN), 244° (KURBATOW); Kp_{723}: 243° (ULL.). Siedetemperaturen bei verschiedenen Drucken von $Kp_{310,2}$: 218,5° bis $Kp_{549,6}$: 247,5°: KURBATOW. Wird beim Sieden unter 760 mm Druck vollständig dissoziiert; unter geringerem Druck bleibt beim Sieden ein Teil des Salzes undissoziiert (KURBATOW). Leicht sublimierbar (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 151; *A.* **44**, 287; A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 61). D_4 (fest): 1,2215 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613). Eine annähernd gesättigte wäßr. Lösung enthält 42,53% Salz (PERKIN, *Soc.* **88**, 1218). Leicht löslich auch in Alkohol (RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 521; ZININ; A. W. HOF., *A.* **47**, 61). Unlöslich in Äther (SCHWEBEL, *B.* **10**, 2046). Unlöslich in Chloroform (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 831). Verdampfungswärme bei verschiedenen Drucken: KURBATOW. Wärmekapazität: KURBATOW. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1246. — C_6H_7N+HBr (A. W. HOF., *A.* **74**, 128). Rhombisch bipyramidal (v. LANG, *J.* **1867**, 490; HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 471; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 170). — $C_6H_7N + HBr + Br_2$ (?). *B.* Man löst 18,6 g Anilin in 20 ccm Eisessig, gießt in 90 ccm gekühlte konz. Bromwasserstoffsäure und fügt eine gekühlte Lösung von 32 g Brom in 32 ccm konz. Bromwasserstoffsäure hinzu (FRIES, *A.* **346**, 162). Gelbrote Krystalle. Verwandelt sich an der Luft oder in Eisessig in bromierte Aniline. — C_6H_7N+HI. Krystalle (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **28**, 202; A. W. HOF., *A.* **47**, 72).

$C_6H_7N + HClO_3$. Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Wasser; ziemlich unbeständig, besonders in Lösung; detoniert leicht bei Erschütterung,

explodiert bei 75—76° (BEAMER, CLARKE, *B.* **12**, 1066; vgl. GIRARD, L'HÔTE, *A. ch.* [6] **22**, 404). — $C_6H_7N + HClO_4$. Platten. Etwas beständiger als das vorangehende Salz (BEA., CL.; GI., L'H.). — $C_6H_7N + HIO_3$. Schuppen (aus Alkohol). D[13]: 1,48; leicht löslich in warmem Wasser, noch leichter in siedendem Alkohol; explodiert bei raschem Erhitzen bei 125—130°, bleibt aber bei vorsichtigem Erhitzen noch bei 150° unverändert (BEAMER, CLARKE; vgl. auch DITTE, *C. r.* **105**, 815; *J.* **1887**, 886; OSTROGOWICH, SILBERMANN, *Bulet.* **18**, 132).

$2C_6H_7N + SO_2$. Krystalle. F: ca. 60° (MICHAELIS, *B.* **24**, 749). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in Äther (SCHIFF, *A.* **140**, 125). Zerfällt langsam in die Komponenten (SCHI.; MI.). Absorbiert in äther. Suspension SO_2 (SCHI.). — $C_6H_7N + SO_2$ (?). Tafeln. Sehr unbeständig; gibt leicht SO_2 ab unter Bildung der vorhergehenden Verbindung (BOESSNECK, *B.* **21**, 1910; vgl. auch SCHI.; MI.). — Verbindungen aus Anilin, Oxoverbindungen und schwefliger Säure sind bei funktionellen Derivaten aus Anilin und Oxoverbindungen angeordnet; z. B. Anhydroformaldehydanilinsulfit s. S. 184. — $2C_6H_7N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Alkohol). D_4 (fest): 1,377 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613). Unlöslich in Äther, schwer löslich in absolutem Alkohol, löslich im Wasser (UNVERDORBEN, *Ann. d. Physik* **8**, 398; ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 150; *A.* **44**, 287; A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 58). Die bei 14° gesättigte wäßr. Lösung von Anilinsulfat enthält ca. 5 g Salz in 100 g Lösung (F. RICHTER, Privatmitteilung). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 54). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Anilin und SO_2 (A. W. HOF.). — $C_6H_7N + H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Blätter (HITZEL, *C. r.* **118**, 1335; *Bl.* [3] **11**, 1054; vgl. WELLINGTON, TOLLENS, *B.* **18**, 3313). — $6C_6H_7N + 3H_2SO_4 + HI + I_4$. Metallglänzende, grüne, im durchfallenden Licht etwas violettstichige hellrotbraune Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser und 93-volumprozentigem Alkohol, schwerer in absol. Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **14**, 384). — $C_6H_7N + HO\cdot SO_2\cdot NH_2$. Blätter (aus Alkohol). F: 148—149°; mäßig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (PAAL, KRETSCHMER, *B.* **27**, 1244). — $2C_6H_7N + H_2S_2O_3$. Blättchen (WAHL, *C. r.* **133**, 1215). — $2C_6H_7N + H_2S_2O_6$. Fast farblose Nädelchen (aus einer gesättigten Lösung in 98-volumprozentigem Alkohol durch Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther; verharzt an der Luft unter Rotbraunfärbung; zersetzt sich bei 74° in SO_2 und das neutrale Anilinsulfat (MALTSCHEWSKI, Ж. **11**, 364). — $C_6H_7N + H_2SeO_3$. Nadeln. F: 95°; leicht löslich in Wasser (HINSBERG, *A.* **260**, 46). — $2C_6H_7N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Prismen; 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 4,63 Tle.; sehr wenig löslich in Alkohol (GIRARD, L'HÔTE, *A. ch.* [6] **22**, 402). — Überchromsaures Salz $C_6H_7N + HCrO_5$. Nadelförmige kaliumpermanganat-ähnliche Kryställchen. Löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser; sehr explosiv und zersetzlich (WIEDE, *B.* **30**, 2187). — $2C_6H_7N + 3MoO_3 + 5H_2O$. Prismen (aus Wasser). Löslich in viel Wasser; gibt bei schwachem Erwärmen Wasser ab und zersetzt sich bei höherer Temperatur (DITTE, *C. r.* **105**, 813; *J.* **1887**, 885). — $2C_6H_7N + 4WO_3 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; verliert beim Erwärmen Wasser und verbrennt dann mit rußender Flamme (DITTE).

$C_6H_7N + HNO_3$. Rhombisch bipyramidal (GRAILICH, v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [mathem.-naturw. Kl.]* **27**, 59; LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 408; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 173). D_4 (fest): 1,356 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 519). Entwickelt beim Erhitzen über 190° Nitranilin (BÉCHAMP, *C. r.* **52**, 661; *J.* **1861**, 495). Gibt, mit Cadmiumpulver unterhalb 10° behandelt, beträchtliche Mengen Diazoaminobenzol (HODGKINSON, COOTE, *Chem. N.* **90**, 142). — $C_6H_7N + H_3PO_3$. *B.* Durch vorsichtige Einw. von PCl_3 auf Anilin in Gegenwart von Äther oder Chloroform, Abfiltrieren des abgeschiedenen Anilinhydrochlorids und Zersetzen der gelösten Phosphorverbindung an feuchter Luft (LEMOULT, *C. r.* **142**, 1195). Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser durch Alkohol). F: 179°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol. — $3C_6H_7N + H_3PO_4$. Krystalle. Bleibt bei längerem Stehen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unverändert (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 222). Geht dagegen beim Stehen an der Luft (LEWY, *B.* **18**, 1717) sowie beim Stehen mit Äther oder beim Kochen mit Wasser (RAI., SCHT.) leicht in das Salz $2C_6H_7N + H_3PO_4$ über. — $2C_6H_7N + H_3PO_4$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 180° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1556; RAI., SCHT.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (NICHOLSON, *A.* **58**, 213), unlöslich in Äther (RAI., SCHT.). — $C_6H_7N + H_3PO_4$. Nadeln. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser; verändert sich beim Stehen an der Luft nicht (RAI., SCHT.). Gibt beim Kochen mit Wasser Phosphorsäure und das Salz $2C_6H_7N + H_3PO_4$ (NI.; RAI., SCHT.). — $C_6H_7N + HPO_3$. Amorph. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; geht beim Kochen der wäßr. Lösung allmählich in das Salz $2C_6H_7N + H_3PO_4$ über (NI.). — $2C_6H_7N + H_4P_2O_7$. Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (NI.). — $C_6H_7N + HVO_3 + {}^1/_2H_2O$. Rötliche Krystalle (DITTE, *A. ch.* [6] **13**, 234). — $2C_6H_7N + 3HVO_3 + 7{}^1/_2H_2O$. Braunrote Nadeln (DITTE). — $C_6H_7N + 2HVO_3 + 3H_2O$. Honiggelbe Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird goldstichig grün, schwärzt und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (DITTE). — $2C_6H_7N + H_3AsO_4$. Blättchen (aus Alkohol). Löslich in heißem Anilin; schmilzt gegen 140°; geht bei 180° in das Salz $C_6H_7N + H_3AsO_4$ über (BÉCHAMP, *C. r.* **51**, 357; **58**, 1173;

J. **1860**, 729; **1863**, 414). — $C_6H_7N + H_3AsO_4$ (BÉCHAMP). Gibt beim Erhitzen auf 190° bis 200° 4-Amino-phenylarsinsäure $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ (BÉCHAMP; EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **40**, 3293; FOURNEAU, *C.* **1907** II, 1008).

Über eine Verbindung von Anilin mit CO_2 s. S. 92.

Verbindung von Anilin mit Boroxyd $C_6H_7N + B_2O_3$. *B.* Aus Anilin und Äthylmetaborat (Bd. I, S. 335) in verd. äther. Lösung (SCHIFF, *A. Spl.* **5**, 209). Krystallinische Flocken. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird bei längerem Aufbewahren in trockner Luft nicht verändert. Zersetzt sich mit Wasser sogleich in Anilin und Borsäure. Beim Erhitzen der alkoh. Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 120° werden Anilin, Triäthylborat und etwas Borsäure erhalten. Aus der alkoh. Lösung wird durch Oxalsäure nach kurzer Zeit oxalsaures Anilin gefällt. — Über Bildung borsaurer Anilinsalze vgl. L. SPIEGEL, T. SPIEGEL, *C.* **1904** II, 1611.

Salze des Anilins mit organischen Verbindungen sauren Charakters, soweit sie in diesem Handbuche vor Anilin abgehandelt sind.

Salz der Decylschwefelsäure $C_6H_7N + C_{10}H_{21} \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Wurde erhalten, als die bei 150—160° siedende Fraktion eines Braunkohlenteers mit Schwefelsäure behandelt wurde und des hierbei erhaltene, Didecylsulfat enthaltende Öl mehrere Wochen mit Anilin stehen blieb (HEUSLER, *B.* **28**, 499). Nädelchen (aus Benzol durch Petroläther).

Salz der Essigsäure (Bd. II, S. 96), Anilinacetat $C_6H_7N + C_2H_4O_2$. Vgl. dazu VIGNON, ÉVIEUX, *C. r.* **146**, 1317; *Bl.* [4] **3**, 1014. — Salz der Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) $C_6H_7N + C_2H_3O_2Cl$. Nadeln (aus Wasser). F: 88° (BEAMER, CLARKE, *B.* **12**, 1067). 100 Tle. Äther lösen bei 18,6° 7,270 Tle. (DACCOMO, *Rivista di chimica medica e farmaceutica* **2**, 377; *J.* **1884**, 1385). Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung (BEA., CL.). — Salz der Dichloressigsäure (Bd. II, S. 202) $C_6H_7N + C_2H_2O_2Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (CECH, SCHWEBEL, *B.* **10**, 288), 122° (BEA., CL.). Ist sublimierbar (CECH, SCHW.). 100 Tle. Äther lösen bei 18,6° 1,985 Tle. (DA.). Wird durch konz. Natronlauge schon in der Kälte in Anilin und Dichloressigsäure gespalten; mit verd. Natronlauge findet diese Spaltung erst beim Kochen statt, daneben werden Salzsäure, Ameisensäure und Phenylisocyanid erhalten (CECH, SCHW.). — Salz der Trichloressigsäure (Bd. II, S. 206) $C_6H_7N + C_2HO_2Cl_3$. Platten. F: 145° (BEA., CL.). 100 Tle. Äther lösen bei 18,6° 1,259 Tle. (DA.). — Salz der Dibromessigsäure (Bd. II, S. 218) $C_6H_7N + C_2H_2O_2Br_2$. *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung von dibrommalonsaurem Anilin (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 1819). Krystalle. — Salz der Nitroessigsäure (Bd. II, S. 225) $C_6H_7N + C_2H_3O_4N$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther; zersetzt sich im Vakuum unter Bildung von Anilin (STEINKOPF, *B.* **42**, 3929). — Salze der Oxalsäure (Bd. II, S. 502). Anilinoxalate: Neutrales Anilinoxalat $2C_6H_7N + C_2H_2O_4$. Säulen (aus Wasser). Triklin (SCHABUS, *J.* **1854**, 497; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 174). F: 174—175° (PINNER, *B.* **31**, 1933), 175° (ANSELMINO, *C.* **1904** I, 505). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 59). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1662,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). Spaltet etwas oberhalb 100° Anilin ab unter Bildung des sauren Salzes $C_6H_7N + C_2H_2O_4$ (RUNGE, *Ann. d. Physik* **31**, 516, 523; A. W. HOF., *A.* **47**, 59). Zerfällt beim Erhitzen auf 160—180° fast ausschließlich in Wasser und Oxanilid (GERHARDT, *A.* **60**. 308; PIRIA, *J.* **1855**, 540; A. W. HOF., *A.* **142**, 122). — Saures Anilinoxalat $C_6H_7N + C_2H_2O_4$. F: 163° (ANSELMINO). Bei der Destillation entsteht wesentlich Formanilid, Wasser und CO_2 neben wenig CO, N.N'-Diphenyl-harnstoff, HCN, Diphenylamin und Benzonitril (A. W. HOF., *A.* **142**, 121). Geht beim Kochen mit Alkohol in das neutrale Salz über (ANSELMINO). — Salz der Malonsäure (Bd. II, S. 566) $C_6H_7N + C_3H_4O_4$. F: 91° bis 92° (ANSELMINO). — Salz der Chlormalonsäure (Bd. II, S. 592) $2C_6H_7N + C_3H_3O_4Cl$. Tafeln (aus Wasser). F: 118° (Zers.); löst sich in siedendem Wasser unter Entwicklung von CO_2 (CO., REI., *B.* **35**, 1814). — Salz der Dichlormalonsäure (Bd. II, S. 593) $2C_6H_7N + C_3H_2O_4Cl_2$. Krystallinisch. Schmilzt bei 105° unter Entwicklung von CO_2; löst sich in siedendem Wasser unter Entwicklung von CO_2 (CO., REI.). — Salz der Dibrommalonsäure (Bd. II, S. 594) $2C_6H_7N + C_3H_2O_4Br_2$. Krystallinisch. Schmilzt bei 113° unter Entwicklung von CO_2; schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Wasser; wird von siedendem Wasser in Anilindibromacetat übergeführt (CO., REI.). — Salz der Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) $C_6H_7N + C_4H_6O_4$. F: 122° (ANSELMINO). — Salz der Trichlorbernsteinsäure (Bd. II. S. 620) $2C_6H_7N + C_4H_3O_4Cl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 146° (Zers.); löslich in Wasser und Alkohol (VON DER RIET, *A.* **280**, 232). — Salz der Tribrombernsteinsäure (Bd. II, S. 626) $2C_6H_7N + C_4H_3O_4Br_3$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, BERGAU, *A.* **348**, 266). — Salz der Sebacinsäure (Bd. II, S. 718) $2C_6H_7N + C_{10}H_{18}O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 134°; sublimiert unzersetzt; leicht löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in siedendem Äther und siedendem Chloroform, schwer in kaltem Wasser (GEHRING, *C. r.* **104**, 1451). — Salz der Fumarsäure (Bd. II, S. 737) $C_6H_7N + C_4H_4O_4$. Krystalle.

F: 185°; leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol, sehr wenig in Äther (J. B. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1238). — **Salz der Chlorfumarsäure** (Bd. II, S. 744) $C_6H_7N + C_4H_3O_4Cl$. Prismen (aus Alkohol). F: 178°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (MICHAEL, *Am.* **9**, 188). — **Salz der Bromfumarsäure** (Bd. II, S. 745) $C_6H_7N + C_4H_3O_4Br$. Krystalle. F: 153—154° (MICHAEL). — **Salze der Maleinsäure** (Bd. II, S. 748): **Neutrales Salz** $2C_6H_7N + C_4H_4O_4$. Krystalle. F: 143—144°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 132). — **Saures Salz** $C_6H_7N + C_4H_4O_4 + {}^1/_2H_2O$. Große durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser; bei längerem Stehen der wäßr. Lösung entsteht ein amorphes Produkt $C_{11}H_{10}O_4N$, das in geringer Menge N-Phenyl-asparaginsäure (Syst. No. 1649) enthält (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 147; vgl. MICHAEL, *Am.* **9**, 198 Anm.). — **Salz der Dichlormaleinsäure** (Bd. II, S. 753) $2C_6H_7N + C_4H_2O_4Cl_2$. Schuppen. Beginnt, im Capillarrohr in der üblichen Weise erhitzt, bei 125° sich zu zersetzen; schmilzt beim Eintauchen in ein vorgewärmtes Bad bei 155°; färbt sich am Licht gelbgrün (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2591). — **Salz der Brommaleinsäure** (Bd. II, S. 754) $C_6H_7N + C_4H_3O_4Br$. Tafeln. F: 128—128,5°; löslich in Wasser; geht nach mehrtägigem Stehen der wäßr. Lösung in ein Monoanilid der Brommaleinsäure (Syst. No. 1618) über (MICHAEL). — **Salz der Dibrommaleinsäure** (Bd. II, S. 756) $2C_6H_7N + C_4H_2O_4Br_2$. Schuppen. Beginnt, im Capillarrohr in der üblichen Weise erhitzt, bei 128° sich zu zersetzen; schmilzt beim Eintauchen in ein vorgewärmtes Bad bei 157° und bräunt sich dann unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich oder unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln; färbt sich am Licht gelb (SA., SI.). — **Salz des Nitromaleinsäuremonoäthylesters** (Bd. II, S. 758) $C_6H_7N + C_6H_7O_6N$. Krystalle (aus Alkohol) (HILL, BLACK, *Am.* **32**, 233). — **Salz der Mesaconsäure** (Bd. II, S. 763) $C_6H_7N + C_5H_6O_4$(?). Schmilzt bei ca. 240° unter allmählichem Übergang in Citraconanil (Syst. No. 3202) (GOTTLIEB, *A.* **77**, 288). Bleibt unverändert beim Verdampfen seiner wäßr. Lösung (PERKIN, *B.* **14**, 2547). — **Salz der Citraconsäure** (Bd. II, S. 768) $C_6H_7N + C_5H_6O_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; schmilzt bei 90°, dabei in Citraconanilsäure (Syst. No. 1618) (V. v. RICHTER, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 11. Aufl., Bd. I [Bonn 1909], S. 559; ANSCHÜTZ, Privatmitteilung) übergehend (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* **254**, 131). Liefert beim Stehen mit Wasser Citraconanilsäure (MICHAEL, PALMER, *Am.* **9**, 198). Beim Kochen mit Wasser entsteht Citraconanil (Syst. No. 3202) (ANSCHÜTZ, REUTER). — **Salz der Bromcitraconsäure** (Bd. II, S. 771) $C_6H_7N + C_5H_5O_4Br$. Tafeln. F: 120—121°; etwas löslich in kaltem Wasser (MICHAEL, *Am.* **9**, 191). Wird durch Einw. von Wasser in das Bromcitraconanil (Syst. No. 3202) übergeführt. — **Salz der α-Dichlormuconsäure** (Bd. II, S. 804) $2C_6H_7N + C_6H_4O_4Cl_2$ (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* **57**, 370).

Salz der Rhodanwasserstoffsäure (Bd. III, S. 140). Krystalle (A. W. HOFMANN, *A.* **70**, 142). — **Salz der Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure** (Bd. III, S. 252) $2C_6H_7N + C_5H_6O_4S_3$. Gelbe glänzende Nadeln. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 119—119,5°; ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser; geht beim Kochen mit Wasser in Thioglykolsäure und N-Phenyl-rhodanin $\begin{matrix}H_2C\cdot CO\\ S\cdot CS\end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4298) über (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **79**, 267). — **Salz der gewöhnlichen Milchsäure** (Bd. III, S. 268) $C_6H_7N + C_3H_6O_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 29°; bei der Destillation im kräftigen Dampfstrom geht Anilin über und reine Milchsäure bleibt zurück (BLUMENTHAL, CHAIN, D. R. P. 169992; *C.* **1906** I, 1718). — **Salz der Äpfelsäure** (Bd. III, S. 419) $C_6H_7N + C_4H_6O_5$. Prismen. F: 143—144° (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 140), ca. 135° (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 178). Gibt beim Erhitzen auf 150—160° Malanil (Syst. No. 3240) und Malanilid (Syst. No. 1649) (G.); bei höherem Erhitzen entstehen Maleinanil (Syst. No. 3202) und Anilinosuccinanil (Syst. No. 3427) (ANSCH., WIRTZ, *A.* **239**, 140, 154). — **Salz der Weinsäure** (Bd. III, S. 481) $C_6H_7N + C_4H_6O_6$. Krystalle. F: 181° (ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566), 172° (MINGUIN, WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 980). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in Aceton, unlöslich in absol. Äther, Chloroform, Benzol (ANSEL.). Beim Erhitzen bildet sich Tartranilsäure (Syst. No. 1650) (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2047; ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566) bezw. Tartranil (Syst. No. 3241) und wenig Tartranilid (Syst. No. 1650) (ARPPE, *A.* **93**, 352; POLIKIER, *B.* **24**, 2959). — **Salz der Traubensäure** (Bd. III, S. 522) $C_6H_7N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Säulen. F: 173° (Zers.); verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — **Salze der Dioxymaleinsäure** (Bd. III, S. 540): **Neutrales Salz** $2C_6H_7N + C_4H_4O_6$. Amorpher Niederschlag. F: 140—141° (Zers.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem; Verhalten der wäßr. Lösung wie bei dem sauren Salz (FENTON, *Soc.* **69**, 553). — **Saures Salz** $C_6H_7N + C_4H_4O_6$. Krystalle. F: 138,5° (Zers.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem; die wäßr. Lösung setzt nach einiger Zeit, schneller beim Aufkochen einen ledergelben Niederschlag ab (FENTON). — **Salz der Citronensäure** (Bd. III, S. 556) $C_6H_7N + C_6H_8O_7$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136° (ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (PEBAL, *A.* **82**, 91), schwer in Aceton, unlöslich in absol. Äther, Chloroform, Benzol (ANSEL.). Geht beim Schmelzen

in Citronensäure-anil (Syst. No. 3372) über (PE.; ANSEL.). — Salz der Schleimsäure (Bd. III, S. 581) $2C_6H_7N + C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalldrusen. Löslich in siedendem Wasser; unlöslich in siedendem Alkohol und in kaltem Schwefelkohlenstoff (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 138). Spaltet sich beim Erhitzen auf 100—120° in Wasser und Schleimsäure-dianilid (Syst. No. 1650) (K.). Liefert beim Erhitzen auf 240° hauptsächlich 1-Phenyl-pyrrol-carbonsäure-(2) und 1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) in Form ihrer Anilinsalze bezw. Anilide; bei noch höherer Temperatur entstehen 1-Phenyl-pyrrol und N.N'-Diphenyl-harnstoff (PICTET, STEINMANN, *C.* **1902** I, 1297; *B.* **35**, 2533; vgl. K.; FEIST, *B.* **35**, 1654 Anm.). — Salz der „Phosphodichlormuconsäure" (Bd. III, S. 584) $2C_6H_7N + C_6H_{10}O_{12}Cl_2P_2$ (bei 100°). Prismen (aus Wasser). Färbt Lackmus rot (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* **59**, 30).

Salz der $\alpha.\alpha$-Diurethano-propionsäure (Bd. III, S. 614) $C_6H_7N + C_9H_{16}O_6N_2$. Krystalle. Zersetzt sich bei 122°; löslich in heißem Alkohol, kaltem Wasser; wird aber von heißem Wasser allmählich verändert (SIMON, *C. r.* **142**, 892; *A. ch.* [8] **9**, 485). — Salz der Dibrombrenztraubensäure (Bd. III, S. 624) $C_6H_7N + C_3H_2O_3Br_2$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 88°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, sehr wenig in Äther (DACCOMO, *Rivista di chimica medica e farmaceutica* **2**, 377; *J.* **1884**, 1385). — Salz des Isonitroso-cyan-essigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 775) $C_6H_7N + 2C_5H_6O_3N_2$. Krystalle. F: 91—92°; löslich in Äther; wird beim Lösen in heißem Wasser in seine Komponenten zerlegt (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 513).

Salz der Äthansulfonsäure (Bd. IV, S. 5) $C_6H_7N + C_2H_6O_3S$. Blättchen. F: 142°; leicht löslich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther, Benzol (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3805). — Salze der Essigsäure-sulfonsäure (Bd. IV, S. 21): Neutrales Salz $2C_6H_7N + C_2H_4O_5S$. Krystalle. Schmilzt unscharf zwischen 125° und 151°; unlöslich in Aceton und Äther; geht beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol in das saure Salz über; liefert beim Erhitzen auf höhere Temperatur das Anilinsalz des Sulfoacetanilids (Syst. No. 1660) (STILLICH, *J. pr.* [2] **74**, 53). — Saures Salz $C_6H_7N + C_2H_4O_5S$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 187—188°; leicht löslich in Wasser; löslich in absol. Alkohol, sehr wenig löslich in Aceton (ST., *J. pr.* [2] **73**, 538; **74**, 53).

Salz des Phenols (Bd. VI, S. 110), Anilinphenolat $C_6H_7N + C_6H_6O$. Tafeln (aus Alkohol oder besser aus Benzin) (DALE, SCHORLEMMER, *Soc.* **43**, 186; *A.* **217**, 388; DYSON, *Soc.* **43**, 466). Krystallisationsgeschwindigkeit: LIDBURY, *Ph. Ch.* **39**, 464. F: 30,8° (DY.), 31° (KREMANN, *M.* **25**, 1235), 32° (HÜBNER, *A.* **210**, 342; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **39**, 3965), 36—37° (MYLIUS, *B.* **19**, 1002 Anm.). Kp: 181° (DY.), 181—184° (BI., FR.). Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Zusatz verschiedener Körper: KR., *M.* **25**, 1235. Schmelzwärme: KR., *M.* **25**, 1259. Spezifische Wärme: KR., R. v. HOFMANN, *M.* **27**, 117. — Salz des Glycerin-$\alpha.\alpha'$-diphenyläther-β-phosphits (Bd. VI, S. 149) $C_6H_7N + C_{15}H_{17}O_5P$. Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 113—114° (BOYD, *Soc.* **83**, 1137). — Salz der Diphenylphosphorsäure (Bd. VI, S. 178) $C_6H_7N + C_{12}H_{11}O_4P$. *B.* Man tröpfelt ein Gemenge gleicher Gewichtsteile Phenol und Anilin auf $POCl_3$ (WALLACH, HEYMER, *B.* **8**, 1236). Nadeln (aus Alkohol). F: gegen 160°. Reagiert sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in verd. Natronlauge. — Salz des Pentachlorphenols (Bd. VI, S. 194) $C_6H_7N + C_6HOCl_5$. Nadeln. F: 87—88° (JAMBON, *Bl.* [3] **23**, 829). — Salz des m-Nitro-phenols (Bd. VI, S. 222) $C_6H_7N + C_6H_5O_3N$. F: 22,5° (KREMANN, RODINIS, *M.* **27**, 136). — Salz des p-Nitro-phenols (Bd. VI, S. 226) $C_6H_7N + C_6H_5O_3N$. F: 42° (KR., ROD., *M.* **27**, 136). — Salz des 2.4-Dinitro-phenols (Bd. VI, S. 251) $C_6H_7N + C_6H_4O_5N_2$. Prismen (aus 95-volumprozentigem Alkohol). F: 115° (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 358; vgl. KREMANN, *M.* **27**, 629). — Salz des 4-Chlor-2.6-dinitro-phenols (Bd. VI, S. 260) $C_6H_7N + C_6H_3O_5N_2Cl$. Gelbe Nadeln. F: 137°; leicht löslich in warmem Wasser (SMITH, PEIRCE, *B.* **13**, 35). — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols (Bd. VI, S. 265), Anilinpikrat $C_6H_7N + C_6H_3O_7N_3$ (SMOLKA, *M.* **6**, 921). Citronengelbes Krystallmehl (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 65). Bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, dunkelgrüne, aus Wasser rote Krystalle (JERUSALEM, *Soc.* **95**, 1282). Monoklin prismatisch (JE.; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **4**, 174). Beginnt bei 165° (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 359), 168° (SILBERRAD, ROTTER, *Soc.* **89**, 169) sich zu zersetzen und ist gegen 175—180° (VAL.), 181° (SI., ROT.) vollständig geschwärzt. D: 1,558 (JE.). 100 g Wasser lösen bei 17,5° 0,45 g (SMO.); löslich in Wasser von 22° zu 0,54% (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1021); 100 g 95%igen Alkohols lösen bei 15° 8,405 g (SMO.). 100 ccm Benzol lösen bei 20° 0,078 g (VI., É.). Wird durch siedendes Wasser zersetzt (SMO.). — Salz des o-Kresols (Bd. VI, S. 349) $C_6H_7N + C_7H_8O$. F: 8,3° (KREMANN, *M.* **27**, 93). — Salz des Glycerin-$\alpha.\alpha'$-di-o-tolyläther-β-phosphits (Bd. VI, S. 354) $C_6H_7N + C_{17}H_{21}O_5P$. Prismatische Nadeln (aus CS_2 + Petroläther). F: 99—100° (BOYD, *Soc.* **83**, 1138). — Salz des m-Kresols (Bd. VI, S. 373) $C_6H_7N + C_7H_8O$. F: 14,6° (KR., *M.* **27**, 97). — Salz des Glycerin-$\alpha.\alpha'$-di-m-tolyläther-β-phosphits (Bd. VI, S. 378) $C_6H_7N + C_{17}H_{21}O_5P$. Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 89—91° (BOYD). — Salz des p-Kresols (Bd. VI, S. 389) $C_6H_7N + C_7H_8O$. Platten. F: 19,2° (KR., *M.* **27**, 95), 21,2° (PHILIP, *Soc.* **83**, 822). — Salz des Glycerin-$\alpha.\alpha'$-di-p-tolyläther-β-

phosphits (Bd. VI, S. 395) $C_6H_7N + C_{17}H_{21}O_6P$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124° (BOYD). — Salz des Kohlensäure-[4-nitro-benzyl]-ester-nitramids (Bd. VI, S. 452). Tafeln (aus Benzol). F: 147° (Zers.) (THIELE, DENT, A. **302**, 262). — Salz des 2.4-Dinitronaphthols-(1) (Bd. VI, S. 617) $C_6H_7N + C_{10}H_6O_5N_2$. Gelbliche Krystalle. F: 129° (NORTON, SMITH, C. **1898** I, 390). — Salz des β-Naphthols (Bd. VI, S. 627) $C_6H_7N + C_{10}H_8O$. Krystallpulver (aus Ligroin). F: 82,4° (DYSON, Soc. **43**, 469). — Salz des Brenzcatechins (Bd. VI, S. 759) $C_6H_7N + C_6H_6O_2$. F: 39° (KREMANN, RODINIS, M. **27**, 165). — Salz der Brenzcatechin-O-essigsäure (Bd. VI, S. 777) $C_6H_7N + C_8H_8O_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 125°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin (LUDEWIG, J. pr. [2] **61**, 356). — Salz der Brenzcatechin-O.O-diessigsäure (Bd. VI, S. 779). Krystalle (aus Benzol). F: 250° (CARTER, LAWRENCE, Soc. **77**, 1224). — Salz der Resorcin-O.O-diessigsäure (Bd. VI, S. 817). Krystalle (aus Benzol). F: 137° (CA., LAW.). — Salz des Hydrochinons (Bd. VI, S. 836) $2C_6H_7N + C_6H_6O_2$. Blättchen. F: 89—90°; leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol; verliert an der Luft Anilin; wird beim Kochen mit Benzol zersetzt (HEBEBRAND, B. **15**, 1973; vgl. auch KR., ROD., M. **27**, 165, 168). — Salz der Hydrochinon-O-essigsäure (Bd. VI, S. 847) $C_6H_7N + C_8H_8O_4$. F: 119° (CA., LAW.). — Salz des Chlorhydrochinons (Bd. VI, S. 849) $2C_6H_7N + C_6H_5O_2Cl$. Blättchen oder Tafeln. F: 92°; leicht löslich in heißem Wasser, in heißem Benzol und in Alkohol, löslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser (NIEMEYER, A. **228**, 327). — Salz des 2.5-Dichlorhydrochinons (Bd. VI, S. 850) $2C_6H_7N + C_6H_4O_2Cl_2$. Nadeln (aus Wasser), Tafeln oder Prismen (aus Benzol). F: 112—113° (NIE.). — Salze des Trichlorhydrochinons (Bd. VI, S. 850): $2C_6H_7N + C_6H_3O_2Cl_3$. Rhombenförmige Tafeln. F: 67° (NIE.). — $C_6H_7N + C_6H_3O_2Cl_3$. Nadeln. F: 60° (NIE.). — Salz des Tetrachlorhydrochinons (Bd. VI, S. 851) $C_6H_7N + C_6H_2O_2Cl_4$. Blätter oder Tafeln. F: 115° (NIE.). — Salz des 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-diphenylsulfons (Bd. VI, S. 865) $2C_6H_7N + C_{12}H_8O_8N_2S$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ULLMANN, KORSELT, B. **40**, 644. Rote Prismen (aus Anilin) (ANNAHEIM, B. **7**, 436; U., KO., B. **40**, 644). Beginnt bei 110°, Anilin abzuspalten, und schmilzt bei 177° unter Zersetzung (U., KO.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Benzol unter Abgabe von Anilin (A.). Wird durch kalte verd. Alkalien in die Komponenten gespalten (U., KO.). — Salz des Hydrotoluchinons (Bd. VI, S. 874) $2C_6H_7N + C_7H_8O_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 82—85° (HEBEBRAND, B. **15**, 1974). — Saures Salz der Isoeugenolphosphorsäure (Bd. VI, S. 959). Prismen (aus Alkohol). F: 188—189° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 98522; C. **1898** II, 950). — Saures Salz der Eugenolphosphorsäure (Bd. VI, S. 967). Nadeln (aus Alkohol). F: 147° (BOEH. & S.). — Salz des Pyrogallols (Bd. VI, S. 1071) $2C_6H_7N + C_6H_6O_3$. F: 55—56° (MYLIUS, B. **19**, 1003).

Salze der „Benzaldehydpropylthionaminsäure" $C_6H_7N + C_{10}H_{15}O_3NS$, der „Benzaldehydisobutylthionaminsäure" $C_6H_7N + C_{11}H_{17}O_3NS$ und der „Benzaldehyd-n-amylthionaminsäure" $C_6H_7N + C_{12}H_{19}O_3NS$ s. bei den betreffenden Säuren, Bd. VII, S. 212. — Salz der [α-oxy-benzyl]-unterphosphorigen Säure (Bd. VII, S. 232) $C_6H_7N + C_7H_9O_3P$. Plättchen (aus 99%igem Alkohol). Löslich in Wasser, absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol (VALLÉE, A. ch. [8] **15**, 342). — Salz der bis-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorigen Säure (Bd. VII, S. 232) $C_6H_7N + C_{14}H_{15}O_4P$. Prismen (aus 80%igem Alkohol). F: 190° (Zers.); schwer löslich in Wasser (VALLÉE). — Salz des 2.4.5.6.7-Pentachlor-inden-(1)-ol-(1)-ons-(3) (Bd. VII, S. 696) $C_6H_7N + C_9HO_2Cl_5$. Rote Blätter oder Nadeln. F: 205° (ZINCKE, GÜNTHER, A. **272**, 261). — Verbindung des Anilins mit β-Benzildioxim (Bd. VII, S. 761) $C_{26}H_{26}O_2N_4 = 2C_6H_7N + C_{14}H_{12}O_2N_2$ s. S. 115. — Salz des 1-Methyl-3-benzal-cyclopentantrions-(2.4.5) (Bd. VII, S. 869) $C_6H_7N + C_{13}H_{10}O_3$. Gelbe Nadeln. F: 132°; in Alkalien mit gelber Farbe löslich (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, B. **39**, 1340). — Salz des Polystichalbins (Bd. VII, S. 910) $2C_6H_7N + C_{25}H_{32}O_8$. Krystalle. F: 175° (POULSSON, A. Pth. **41**, 251; vgl. BOEHM, A. **328**, 323).

Verbindung des Anilins mit dem Oxim des 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-ons-(5) (Bd. VIII, S. 220) $C_{36}H_{35}O_2N_3 = 2C_6H_7N + C_{24}H_{21}O_2N$ s. S. 115. — Salz des 3-Chlor-2-oxy-naphthochinons-(1.4) (Bd. VIII, S. 304) $C_6H_7N + C_{10}H_5O_3Cl$. Rote Prismen. F: 183°; leicht löslich in Alkalien; wird durch Säuren zerlegt (ZINCKE, GERLAND, B. **20**, 3222). — Salz des 3-Brom-2-oxy-naphthochinons-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) $C_6H_7N + C_{10}H_5O_3Br$. Rubinrote, vier- und achtseitige Prismen. F: 165—166°; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißer Essigsäure; zerfällt schon beim Lösen in kalter Natronlauge in Anilin und Bromoxynaphthochinon (BALTZER, B. **14**, 1902; vgl. Z., G.). — Salz des Lapachols (Bd. VIII, S. 326) $C_6H_7N + C_{15}H_{14}O_3$. Orangegelbe prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122° (PATERNÒ, G. **12**, 352). — Salz der Krokonsäure (Bd. VIII, S. 488) $2C_6H_7N + C_5H_2O_5$. Hellgelbe Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser; geht beim Erhitzen mit Alkohol auf dem Wasserbade in das Dianil der Krokonsäure (Syst. No. 1604) über (NIETZKI, BENCKISER, B. **18**, 772). — Salz der Rhodizonsäure (Bd. VIII, S. 535) $2C_6H_7N + C_6H_2O_6$. Rote Nadeln (NIETZKI, SCHMIDT, B. **21**, 1855).

Salz der Benzoesäure (Bd. IX, S. 92), Anilinbenzoat $C_6H_7N + C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Petroläther-Anilin). F: 90°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in heißem Wasser (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 596; vgl. auch VIGNON, ÉVIEUX, *C. r.* **146**, 1317; *Bl.* [4] **3**, 1016). — Salz der Benzamid-N-sulfonsäure (Bd. IX, S. 269). Blättrige Krystallmasse. Schmilzt gegen 120° und erstarrt bei weiterem Erhitzen; liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 150—160° Benzanilid und Phenylsulfamidsäure (BÜHNER, *A.* **333**, 287). — Salz der Benzenyldioxytetrazotsäure (Bd. IX, S. 331) $C_6H_7N+C_7H_6O_2N_4$. Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei 93°; löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther; zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzonitril, Phenol und ein amorphes Produkt der Zusammensetzung $C_{22}H_{17}ON_3$(?) (LOSSEN, GRONEBERG, *A.* **297**, 332). — Salz der 2.4.6-Tribrom-benzoesäure (Bd. IX, S. 360) $C_6H_7N + C_7H_3O_2Br_3$. Platten (aus Alkohol). F: 141—142° (LL., SUD.). — Salz der m-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) $C_6H_7N + C_7H_5O_4N$. Krystalle (aus Wasser). F: 115° (LL., SUD.). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 417) $C_6H_7N + C_7H_3O_8N_3$. F: 147° (Zers.); leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Wasser, schwer in Äther und Chloroform (LL., SUD.). — Salz der Phenylessigsäure (Bd. IX, S. 431). Nadeln. F: 62° (BAKUNIN, *G.* **31** II, 82). — Salz der Phenäthenyloxytetrazotsäure $C_6H_7N + C_8H_8ON_4$ s. bei der Säure, Bd. IX, S. 447. — Salz des inaktiven Zimtsäuredichlorids (Bd. IX, S. 514) $C_6H_7N + C_9H_8O_2Cl_2$. Krystalle (aus Alkohol) (FINKENBEINER, *B.* **27**, 889). — Salz des inaktiven Zimtsäuredibromids (Bd. IX, S. 518) $C_6H_7N + C_9H_8O_2Br_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 112°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (HIRSCH, *B.* **27**, 885). — Salz der β-Brom-4-nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 523) $C_6H_7N + C_9H_8O_4NBr$. Nadeln. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (BASLER, *B.* **17**, 1500). — Salz der cis-Zimtsäure (Bd. IX, S. 592) $C_6H_7N + 2\,C_9H_8O_2$. Nadeln. F: 83°; unlöslich in Ligroin (LIEBERMANN, *B.* **23**, 2515; **24**, 1103; **42**, 4669). — Salz der Phenylpropiolsäure (Bd. IX, S. 633) $C_6H_7N + C_9H_6O_2$. Schwer löslich in Benzol (LIE., SCHOLZ, *B.* **25**, 951 Anm.). — Salz der Cinnamalessigsäure (Bd. IX, S. 638) $C_6H_7N + C_{11}H_{10}O_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 184°; löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther (RIEDEL, *A.* **361**, 106). — Salz der Allo-α-phenyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 693) $C_6H_7N + C_{15}H_{12}O_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 128° (BAKUNIN, *G.* **27** II, 53). — Salz der Allo-2-nitro-α-phenyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 694). Gelbe Nadeln. F: 133° (BAK., *G.* **27** II, 41). — Salz der Allo-3-nitro-α-phenyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 695) $C_6H_7N + C_{15}H_{11}O_4N$. Gelbe Blättchen. F: 161—162° (BAK., *G.* **27** II, 41). — Salz der Allo-4-nitro-α-phenyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 696) $C_6H_7N + C_{15}H_{11}O_4N$. Gelbe Nadeln. F: 167—168° (BAK., *G.* **27** II, 42). — Salz der 2.5-Dichlor-cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4) (Bd. IX, S. 785) $2\,C_6H_7N + C_8H_6O_4Cl_2$. F: 180°; verliert bei 120° in einigen Stunden alles Anilin (GRAEBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1995). — Salz der Phthalsäure (Bd. IX, S. 791) $C_6H_7N + C_8H_6O_4$. Blättchen. F: 155°; kaum löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Äther, sehr leicht in heißem Alkohol; zerfällt bei 20- bis 24stündigem Erhitzen auf 90—100° in Phthalsäure und Anilin; bei raschem Erhitzen auf 160—200° entsteht Phthalanil (Syst. No. 3210) und wenig Phthalsäureanhydrid (GRAE., *B.* **29**, 2803). — Salz der Phthalamidsäure (Bd. IX, S. 809) $C_6H_7N + C_8H_7O_3N$. F: 185—187°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (KOMATSU, *C.* **1909** II, 983). — Salz der 4-Chlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 816) $C_6H_7N + C_8H_5O_4Cl$. F: 151°; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; geht langsam bei 100°, rasch bei 160—170° in das entsprechende Anil (Syst. No. 3220) über (GRAE., BUE.). — Salz der 3.6-Dichlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 817) $2\,C_6H_7N + C_8H_4O_4Cl_2$. Krystallinischer Niederschlag. F: 163° (Zers.); ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol, sehr wenig in Äther; gibt bei längerem Erhitzen auf 100° 1 Mol. Anilin ab und geht bei 120—130° vorwiegend in das entsprechende Anil (Syst. No. 3220) über, daneben entsteht etwas Dichlorphthalsäure (GRAE., BUE.; vgl. GRAE., *B.* **33**, 2010). — Salz der Tetrachlorphthalsäure (Bd. IX, S. 819) $2\,C_6H_7N + C_8H_2O_4Cl_4$. F: 263°; unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; geht bei längerem Erhitzen auf 120—130° in Tetrachlorphthalanil (Syst. No. 3220) über (GRAE., BUE.). — Salz der 3-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) $C_6H_7N + C_8H_5O_6N$. Blättchen oder Nadeln. Schmilzt unter Abspaltung von Wasser bei 180—181° (GRAE., BUE.), 185—187° (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 745). Fast unlöslich in Äther (GRAE., BUE.). Geht nach 15-stündigem Erhitzen auf 120—130° vorwiegend in das entsprechende Anil über, daneben entsteht wenig 3-Nitro-phthalsäure (GRAE., BUE.). — Salz der 4-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 828) $C_6H_7N + C_8H_5O_6N$. F: 181—182° (Zers.); ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; geht nach 15-stündigem Erhitzen auf 120—130° vorwiegend in das entsprechende Anil über, daneben entsteht wenig 4-Nitro-phthalsäure (GRAE., BUE.). — Salz der 5-Nitro-isophthalsäure (Bd. IX, S. 840) $C_6H_7N + C_8H_5O_6N$. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 165°, wird dann fest und schmilzt zum zweitenmal bei 192—193°; schwer löslich in Alkohol (GRAE., BUE.). — Salz der 2.5-Dichlor-terephthalsäure (Bd. IX, S. 847) $2\,C_6H_7N + C_8H_4O_4Cl_2$. Krystalle. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 170—175° und schmilzt dann bei 204—205°; verliert nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° das gesamte Anilin

(GRAE., BUE.). — Salz der Nitroterephthalsäure (Bd. IX, S. 851) $C_6H_7N + C_8H_5O_6N$. Färbt sich gegen 145° gelb, schmilzt bei 191° und spaltet bei längerem Erhitzen auf 120° das gesamte Anilin ab (GRAE., BUE.). — Salz der α-Cyan-zimtsäure (Bd. IX, S. 893) $C_6H_7N + C_{10}H_7O_2N$. Krystalle (CARRICK, *J. pr.* [2] **45**, 510). — Salz der Hemimellitsäure (Bd. IX, S. 976) $C_6H_7N + C_9H_6O_6$ (LIEBERMANN, *B.* **30**, 695). — Salz der Mellitsäure (Bd. IX, S. 1008). Blättchen (KAMRODT, *A.* **81**, 172).

Salz der Salicylsäure (Bd. X, S. 43), Anilinsalicylat $C_6H_7N + C_7H_6O_3$. Gut krystallisierend (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **13**, 441). Zerfällt in der Hitze in Anilin, Phenol und CO_2 (KU.). Hydrolyse in 80%igem Alkohol: EULER, AF UGGLAS, *C.* **1903** II, 1187; *Ph. Ch.* **66**, 500. — Salz der Salolphosphorsäure (Bd. X, S. 79) $C_6H_7N + C_{13}H_{11}O_6P$. Nadeln (aus Alkohol). F: 161°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2176). — Salz des Salicylsäurenitrils (Bd. X, S. 96) $C_6H_7N + C_7H_5ON$. Nadeln (aus Wasser). F: 78°; leicht löslich; aus der Benzollösung fällt Ammoniakgas das Ammoniumsalz des Salicylsäurenitrils; wird auch von Mineralsäuren leicht gespalten (ANSELMINO, *B.* **36**, 581). — Salz der 5-Brom-salicylsäure (Bd. X, S. 107) $C_6H_7N + C_7H_5O_3Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 134° (DIEBBACH, *A.* **273**, 122). — Salz der m-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134) $C_6H_7N + C_7H_6O_3$. Gut krystallisierend. Liefert beim Erhitzen hauptsächlich Anilin und m-Oxy-benzoesäure, daneben wenig m-Oxy-benzoesäure-anilid (KUPFERBERG). — Salz des 2.6-Dinitro-3-oxy-benzonitrils (Bd. X, S. 147) $C_6H_7N + C_7H_3O_5N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162—163 (BORSCHE, GAHRTZ, *B.* **39**, 3362). — Salz des 4-Brom-2.6-dinitro-3-oxy-benzonitrils (Bd. X, S. 147) $C_6H_7N + C_7H_2O_5N_3Br$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 185° (BOR., GAH.). — Salz des 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzonitrils (Bd. X, S. 148) $C_6H_7N + C_7H_2O_7N_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 179° bis 180° (BOR., GAH.). — Salz der p-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) $C_6H_7N + C_7H_6O_3$. Gut krystallisierend. Liefert beim Erhitzen hauptsächlich Anilin, Phenol und CO_2, daneben wenig p-Oxy-benzoesäure-anilid und andere Produkte (KUPFERBERG). — Salz der Phenylglykolenyldioxytetrazotsäure (Bd. X, S. 209) $C_6H_7N + C_8H_8O_3N_4$. Weiße Blättchen. Sehr zersetzlich; verpufft beim Erhitzen (LOSSEN, BOGDAHN, *A.* **297**, 375). — Salz des 2.6-Dinitro-3-oxy-p-tolunitrils (Bd. X, S. 239) $C_6H_7N + C_8H_5O_5N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 156—158° (BOR., LOCATELLI, *B.* **35**, 574). — Salz der α-Phenoxy-zimtsäure (Bd. X, S. 303) $C_6H_7N + C_{15}H_{12}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (BAKUNIN, *G.* **30** II, 374), 136° (VANDEVELDE, *C.* **1897** I, 1120), 135—136° (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 1956). Schwer löslich in Wasser, Benzol, Petroläther (ST., KI.). — Salz des 1.3-Dinitro-4-oxy-naphthoesäure-(2)-nitrils (Bd. X, S. 337) $C_6H_7N + C_{11}H_5O_5N_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 152° (BOR., GAH.). — Salz der β-Oxy-α-phenoxy-β-phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 428) $C_6H_7N + C_{15}H_{14}O_4$. Blättchen (aus Benzol). F: 162°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther; in Benzol zu 0,06% löslich (ST., KI.). — Salz der Gallussäure (Bd. X, S. 470) $C_6H_7N + C_7H_6O_5$. Krystalle. F: 168° (Zers.) (SCHIFF, *A.* **272**, 237). — Salz der 4-Oxy-phthalsäure (Bd. X, S. 499) $C_6H_7N + C_8H_6O_5$. Blättchen. Schmilzt bei 159° unter Wasserabspaltung; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (GRAEBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1993).

Salz der rechtsdrehenden Campher-carbonsäure-(3) (Bd. X, S. 642). Krystalle. F: 65° (Zers.) (MINGUIN, *C. r.* **146**, 289). — Salz der Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) $C_6H_7N + C_8H_6O_3$. Blättchen (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 509). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol (S.). Gibt beim Erhitzen für sich unter CO_2-Entwicklung Benzalanilin (Syst. No. 1604) (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 12). Wird durch Methylalkohol schon in der Kälte, durch Chloroform und Benzol erst bei längerem Kochen in das Anil der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1652) übergeführt (S.). Geht bei der Einw. von PCl_5 oder $POCl_3$ in äther. Suspension in Phenylglyoxylsäureanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652) über (B., K.). — Salz der 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 927) $2C_6H_7N + C_{10}H_6O_7 + H_2O$ (LIEBERMANN, *B.* **30**, 695).

Salz der Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) $C_6H_7N + C_6H_6O_2S$. Blättchen (aus Wasser). F: 132° (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 341), 136° (HANTZSCH, *B.* **31**, 640). Löslich in Äther, Alkohol, unlöslich in Petroläther (V.). — Salz der p-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 9) $C_6H_7N + C_7H_8O_2S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 215), 121—122° (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 169). Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (HÄ.; K., R.).

Salz der Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) $C_6H_7N + C_6H_6O_3S$. Nadeln (GERICKE, *A.* **100**, 217). F: 231° (KNIGHT, *Am.* **13**, 154), 234° (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3806), 235—237° (geringe Zers.) (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* **10**, 134). 1 Tl. löst sich in 8 Tln. Alkohol oder kaltem Wasser und in 5 Tln. heißem Wasser; unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und in kaltem Äther (N., W.). — Salz der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) $C_6H_7N + C_6H_4O_5NClS$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser) (P. FISCHER, *B.* **24**, 3791). — Salz der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) $C_6H_7N + C_6H_4O_5NClS$. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (P. FI., *B.* **24**, 3797). —

Salz der Benzolthiosulfonsäure (Bd. XI, S. 81) $C_6H_7N + C_6H_6O_2S_2$. Nadeln (TROEGER, LINDE, Ar. 239, 138). — Salz der 4-Jod-benzol-thiosulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 83) $C_6H_7N + C_6H_5O_2IS_2$. Weißer amorpher Niederschlag. F: 138°; in Wasser schwer löslich (TROE., HURDELBRINK, J. pr. [2] 65, 85). — Salz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97) $C_6H_7N + C_7H_8O_3S$. Nadeln. F: 223° (NORTON, OTTEN, Am. 10, 143), 235—236° (BAMBERGER, RISING, B. 34, 252). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol; 1 Tl. löst sich in 2 Tln. siedendem Wasser, in 8 Tln. Wasser bei 23° und in 5,2 Tln. Alkohol (N., O.). — Salz der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) $C_6H_7N + C_7H_7O_5NS$. Fast farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 221°; leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther (REVERDIN, CRÉPIEUX, B. 34, 2993). — Salz der p-Toluolthiosulfonsäure (Bd. XI, S. 113) $C_6H_7N + C_7H_8O_2S_2$. Nadeln (TROE., LI.). — Salz der 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(1¹) („2-Chlor-benzylsulfonsäure") (Bd. XI, S. 117). Nadeln. F: 249° (Höchster Farbw., D.R.P. 146946; C. 1904 I, 66). — Salz der 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(1¹) („4-Chlor-benzylsulfonsäure") (Bd. XI, S. 117). Nadeln. Schmilzt nicht bis 260°; weniger löslich als das vorangehende Salz (Hö. Fa.). — Salz der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) $C_6H_7N + C_{10}H_7O_5NS$. Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei 265° (ERDMANN, SÜVERN, A. 275, 298). — Salz der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 168) $C_6H_7N + C_{10}H_7O_5NS$. Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei 225°; sehr schwer löslich in Wasser (E., S., A. 275, 302). — Salz der Naphthalin-thiosulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 171) $C_6H_7N + C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (TROEGER, LINDE, Ar. 239, 138). — Salz der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 186) $C_6H_7N + C_{10}H_7O_5NS$. Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei 260°; sehr wenig löslich in verd. Essigsäure (E., S., A. 275, 300). — Salz der 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 187) $C_6H_7N + C_{10}H_7O_5NS + xH_2O$. Nadeln. Unlöslich in Chloroform, leicht löslich in heißem Alkohol (E., S., A. 275, 301). — Salz der Naphthalin-thiosulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 190) $C_6H_7N + C_{10}H_8O_2S_2$. Blättchen oder Nadeln (TROE., LI.). — Salz der 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 201) $2C_6H_7N + C_6H_5O_6BrS_2$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Glycerin, fast unlöslich in Alkohol (P. FI., B. 24, 3807). — Salz der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (Bd. XI, S. 228) $3C_6H_7N + C_{10}H_8O_9S_3$. Spieße. Leicht löslich in Wasser (E., B. 32, 3190).

Salz der m-Phenetolsulfonsäure (Bd. XI, S. 239) $C_6H_7N + C_8H_{10}O_4S$. Nadeln (LAGAI, B. 25, 1836). — Salz der p-Phenolsulfonsäure (Bd. XI, S. 241) $C_6H_7N + C_6H_6O_4S$. Blättchen. F: 170°; leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich in kaltem; zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Phenol und Sulfanilsäure (KOPP, B. 4, 978; vgl. PRATESI, B. 4, 970). — Salz der p-Phenetolsulfonsäure (Bd. XI, S. 242) $C_6H_7N + C_8H_{10}O_4S$. Nadeln (aus Wasser). F: 224° (Zers.) (LA.). — Salze der Benzoesäure-o-sulfonsäure (Bd. XI, S. 369): Neutrales Salz $2C_6H_7N + C_7H_6O_5S$. Nadeln oder Prismen. F: 165°; löslich in Alkohol und in heißem Wasser; beginnt bei 185°, sich zu zersetzen; geht beim Kochen der wäßr. Lösung in das saure Salz über (REMSEN, COATES, Am. 17, 311). — Saures Salz $C_6H_7N + C_7H_6O_5S + H_2O$. Nadeln. Schmilzt unter Wasserabgabe bei 108°; sehr leicht löslich in Wasser (R., COA.). — Salz der 4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 388) $C_6H_7N + C_7H_5O_5BrS$. Nadeln (aus Wasser). Mäßig löslich in Alkohol, leichter in heißem Glycerin; zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (P. FISCHER, B. 24, 3802). — Salz der α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-p-sulfonsäure (Bd. XI, S. 399) $C_6H_7N + C_9H_8O_5Br_2S$. Nadeln (aus Wasser). F: 192°; schwer löslich in Wasser (MOORE, Am. Soc. 25, 626). — Salz der Zimtsäure-p-sulfonsäure (Bd. XI, S. 403) $C_6H_7N + C_9H_8O_5S$. Krystalle. F: 246° (M.). — Salz der 1.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 419) $C_6H_7N + C_{11}H_8O_7S$. Blättchen. Schwer löslich (FRIEDLÄNDER, ZINBERG, B. 29, 38). — Salz der Anthrachinon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5 oder 7) (Bd. XI, S. 420) $C_6H_7N + C_{15}H_8O_7S$. Nädelchen. Schwer löslich in heißem Wasser (PERKIN, COPE, Soc. 65, 845).

Verbindungen des Anilins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen.

$C_6H_7N + CuCl$. Weiße Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol (SAGLIER, C. r. 103, 1423; J. 1888, 1064). — $C_6H_7N + HCl + CuCl$. Weiße Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol (SA.). — $C_6H_7N + CuBr$. Weiße Nadeln (SA.). — $C_6H_7N + HBr + CuBr$. Weiße Blättchen oder Nadeln (SA.). — $C_6H_7N + CuI$. Weiße Nadeln (SA.). — $4C_6H_7N + CuCr_2O_7$. Braunes Pulver (PARRAVANO, PASTA, G. 37 II, 256). — $2C_6H_7N + CuCl_2$. Brauner krystallinischer Niederschlag (DESTREM, Bl. [2] 30, 482). — $2C_6H_7N + 2HCl + CuCl_2$. Gelbe Blättchen (D.). — $2C_6H_7N + CuSO_4$. Grüne Krystalle (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 87; TOMBECK, C. r. 126, 969). — Verbindung von Anilin mit Cupriformiat $2C_6H_7N + Cu(CHO_2)_2$. Grüne Kryställchen. Löslich in Wasser und Alkohol (T., A. ch. [7] 22, 116). — Verbindungen von Anilin mit Cupriacetat: $2C_6H_7N + Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Dunkelgrüne Nädelchen. Löslich in Wasser und Alkohol

(T., *A. ch.* [7] **22**, 113). — $2C_6H_7N + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Grüne Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol (LEY, *Z. El. Ch.* **10**, 956; *B.* **42**, 368). — $2C_6H_7N + 2C_2H_4O_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Hellgrüne Nädelchen. Löslich in Wasser und Alkohol (T., *A. ch.* [7] **22**, 115). — Verbindung von Anilin mit Cuprioxalat $2C_6H_7N + CuC_2O_4$. Dunkelgrünes Krystallpulver. Löslich in Wasser und Alkohol (T., *A. ch.* [7] **22**, 115).

$4C_6H_7N + Ag_2SO_4 + 2H_2O$. Haarfeine Krystalle. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 Wasser und die Hälfte des Anilins; absol. Alkohol entzieht den größten Teil des Anilins (MIXTER, *Am.* **1**, 239). — $2C_6H_7N + AgNO_3$. Schwach gebliche Prismen. Löslich in kaltem Wasser ohne Zersetzung; spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung von Silber; zersetzt sich beim Aufbewahren auch im Dunkeln (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 394). — $2C_6H_7N + Ag_2SO_4$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser ohne Zersetzung; Erhitzen mit Alkohol bewirkt Abspaltung von Anilin (T.). — $C_6H_7N + Ag_2SO_4$ (MI.).

$6C_6H_7N + MgBr_2$. Rhombenförmige Tafeln. Löslich in Alkohol ohne Zersetzung; wird durch Wasser gespalten (MENSCHUTKIN, *C.* **1909** II, 1839; Ж. **39**, 1230; *Z. a. Ch.* **52**, 159). Löslichkeit in Anilin: ME. — $6C_6H_7N + MgI_2$. Rhomboederähnliche Krystalle. Löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol ohne Veränderung; wird durch Wasser unter Ausscheidung von Anilin gespalten (ME., *C.* **1909** II, 1839; **1909** I, 1039; Ж. **39**, 1233; **39**, 1555; *Z. a. Ch.* **52**, 161; **62**, 46). Löslichkeit in Anilin: ME. — $4C_6H_7N + MgBr_2$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (ME., *C.* **1906** II, 1839; Ж. **39**, 1232; *Z. a. Ch.* **52**, 160). Löslichkeit in Anilin: ME. — $4C_6H_7N + MgI_2$. Tafeln. Unzersetzt löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol; wird durch Wasser gespalten (ME., *C.* **1906** II, 1840; Ж. **96**, 1235; **39**, 1555; *Z. a. Ch.* **52**, 161). — $2C_6H_7N + MgCl_2 + 6H_2O$. Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich ohne Zersetzung in Wasser und Alkohol, auch in der Wärme; schmilzt beim Erhitzen der Krystalle und spaltet sich bei weiterem Erhitzen unter Ausscheidung des gesamten Anilins (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 383). — $2C_6H_7N + MgBr_2$. Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; unzersetzt löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (ME., *C.* **1909** II, 1839; Ж. **36**, 1233; *Z. a. Ch.* **52**, 161). Löslichkeit in Anilin: ME. — $2C_6H_7N + MgSO_4$. Nadeln (T., *C. r.* **126**, 968). — $2C_6H_7N + Mg(NO_3)_2$ (T., *C. r.* **126**, 969). — Anilinmagnesiumjodid $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ s. S. 115.

$2C_6H_7N + CaCl_2$. Krystalle. Sehr hygroskopisch (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 387). Äußerst leicht löslich in Alkohol (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 139; *J.* **1882**, 501). Wird durch Wasser schon in der Kälte unter Ausscheidung von Anilin zersetzt; auch Alkohol und Benzol wirken zersetzend (To.). Schmilzt beim Erhitzen zu einem gelben Sirup, der bei weiterem Erhitzen das gesamte Anilin abspaltet (To.). — $2C_6H_7N + CaBr_2$. Tafelförmige Kryställchen. Gleicht der vorangehenden Verbindung (To.). — $2C_6H_7N + CaI_2$. Prismen oder Täfelchen. Gleicht den beiden vorangehenden Verbindungen (LEEDS; To.). — Verbindung von Anilin mit dem sauren Calciumsalz der synthetischen Glycerinphosphorsäure (Bd. I, S. 517) $2C_6H_7N + Ca(C_3H_8O_6P)_2$. Amorph. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (ADRIAN, TRILLAT, *Bl.* [3] **19**, 687).

$3C_6H_7N + 3HCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator; leicht löslich in Wasser und Alkohol (BASE, *Am.* **20**, 652). — $3C_6H_7N + ZnCr_2O_7 + H_2O$ (PARRAVANO, PASTA, *G.* **97** II, 260). — $2C_6H_7N + ZnCl_2$. Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol (SCHIFF, *C. r.* **56**, 269; *J.* **1863**, 411; TOMBECK, *C. r.* **124**, 961, 962). Wird beim Erhitzen für sich allmählich in Anilin und $ZnCl_2$ gespalten (T.). Der gleiche Zerfall tritt bei längerem Kochen der Lösungen ein (SCH.). — $2C_6H_7N + ZnCl_2 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln (aus Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 120° (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* **9**, 513). — $2C_6H_7N + 2HCl + ZnCl_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser ohne Zersetzung, weniger löslich in Alkohol (T., *A. ch.* [7] **21**, 434). — $2C_6H_7N + 2HCl + ZnCl_2 + H_2O$. Tafeln. Verliert das Krystallwasser im Schwefelsäure-Exsiccator; äußerst leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol (BASE, *Am.* **20**, 652). — $2C_6H_7N + ZnBr_2$ (SCHIFF; LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 146; *J.* **1882**, 502; T., *C. r.* **124**, 962). Krystalle. — $2C_6H_7N + 2HBr + ZnBr_2$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (T., *A. ch.* [7] **21**, 435). — $2C_6H_7N + 2HBr + ZnBr_2 + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser; wird durch Wasser zersetzt; beim Erhitzen auf 110° wird nur das Krystallwasser abgespalten (BASE, *Am.* **20**, 657). — $2C_6H_7N + ZnI_2$. Nadeln (VOHL, *Ar.* **198**, 203; *J.* **1871**, 705; LEEDS). Prismen (SCHIFF; T., *C. r.* **124**, 962). Leicht löslich in Alkohol (VOHL). Dissoziation: T., *A. ch.* [7] **21**, 460. — $2C_6H_7N + 2HI + ZnI_2$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (T., *A. ch.* [7] **21**, 435). — $2C_6H_7N + ZnSO_4$ (SCHIFF; T., *C. r.* **126**, 968; *A. ch.* [7] **21**, 390). Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser; durch heißes Wasser zersetzbar (T., *C. r.* **126**, 968). — $2C_6H_7N + Zn(NO_3)_2$ (T., *C. r.* **126**, 969). — $2C_6H_7N + Zn(SCN)_2$. Prismatische Säulen. F: 170°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther beim Erwärmen (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 394). — $2C_6H_7N + 2HSCN + Zn(SCN)_2$. Prismen. F: 115° bis 120°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther bei schwachem Erwärmen (GR., HÜ.).

$4C_6H_7N + CdCr_2O_7$. Gelbe Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (PARRAVANO, PASTA, *G.* **97** II, 259). — $2C_6H_7N + CdCl_2$. Nadeln (LEEDS, *Am. Soc.* **9**, 138; *J.* **1882**, 501;

TOMBECK, *C. r.* **124**, 961). Schwer löslich in Wasser (T.). — $2C_6H_7N + 2HCl + CdCl_2$. Prismenförmige Krystalle. Löslich in Wasser (T., *A. ch.* [7] **21**, 435). — $2C_6H_7N + CdBr_2$. Nadeln (LEEDS; T., *C. r.* **124**, 962). — $2C_6H_7N + 2HBr + CdBr_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (T., *A. ch.* [7] **21**, 436). — $2C_6H_7N + CdI_2$. Nadeln (VOHL, *Ar.* **196**, 204; *J.* **1871**, 705; LEEDS). Zersetzt sich oberhalb 150° (T., *C. r.* **124**, 962). — $2C_6H_7N + 2HI + CdI_2$. Bräunliche, durchsichtige, sehr zersetzliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (T., *A. ch.* [7] **21**, 436). — $2C_6H_7N + CdSO_4$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in warmem Wasser (T., *C. r.* **126**, 968). — $2C_6H_7N + Cd(NO_3)_2$. Nadeln (LEEDS). Unlöslich in Äther, löslich in warmem Wasser unter Zersetzung (T., *C. r.* **126**, 969). — $2C_6H_7N + Cd(SCN)_2$. Prismatische Nadeln. F: 220°; löslich in Wasser und Alkohol beim Erhitzen und in kaltem Äther (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 390). — $2C_6H_7N + 2HSCN + Cd(SCN)_2$. Säulen. F: 160°; löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther (GROSS., HÜ.). — $C_6H_7N + HBr + CdBr_2$. Rhombisch bipyramidal (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 472; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 171).

$3C_6H_7N + HCl + 2HI + HgI_2$ (FRANÇOIS, *C. r.* **137**, 1069). — Verbindung $C_{12}H_{14}N_2Cl_2Hg = 2C_6H_7N + HgCl_2$(?). Zur Frage der Konstitution vgl. SACHS, *M.* **46** [1925], 138. *B.* Aus Anilin und $HgCl_2$ in Alkohol in der Kälte (GERHARDT, Traité de chimie organique, Bd. III [Paris 1854], S. 86; SCHIFF, *C. r.* **56**, 492; *J.* **1863**, 413; FORSTER, *A.* **175**, 30). Durch Erhitzen von Anilin mit $HgCl_2$ (LEEDS, *Am. Soc.* **6**, 142; *J.* **1882**, 502). Aus p-Aminophenylquecksilberchlorid (Syst. No. 2355) (vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2040) und einer siedenden alkoholischen Lösung von salzsaurem Anilin (PESCI, *G.* **22** I, 383; **26** II, 445; PICCININI, RUSPAGGIARI, *G.* **22** II, 605). Aus Quecksilberacetamid (Bd. II, S. 177) und überschüssigem salzsaurem Anilin (FÜRTH, *M.* **26**, 1157). Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Säuren (FÜ.). — $2C_6H_7N + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure (SWAN, *Am.* **20**, 620). — Verbindung $C_{12}H_{14}N_2Br_2Hg = 2C_6H_7N + HgBr_2$(?). Nadeln (aus Alkohol). F: 110—112°; wird von siedendem Wasser zersetzt (KLEIN, *B.* **13**, 835). — Verbindung $C_{12}H_{14}N_2I_2Hg = 2C_6H_7N + HgI_2$(?). Nadeln (aus anilinhaltigem Alkohol). F: 60° (KLEIN). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Anilin und anilinhaltigem Alkohol (VOHL, *Ar.* **196**, 206; *J.* **1871**, 705). Wird durch Alkohol unter Abscheidung von HgI_2 zersetzt (K.; vgl. LEEDS, *Am. Soc.* **6**, 142; FRANÇOIS, *C. r.* **137**, 1069; *C.* **1906** II, 494). — Verbindung $C_{12}H_{14}O_6N_4Hg = 2C_6H_7N + Hg(NO_3)_2$ (?) (SCHIFF, *C. r.* **56**, 491; *J.* **1863**, 412; PI., RU., *G.* **22** II, 610; LEEDS, *Am. Soc.* **6**, 143). Blättchen. Geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Anilinnitrat in p-Aminophenylquecksilbernitrat $H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Syst. No. 2355) über (PI., RU.). — Verbindung $C_{14}H_{14}N_4Hg = 2C_6H_7N + Hg(CN)_2$ (?). Sechsseitige Prismen (LEEDS). Schmilzt sehr leicht und spaltet sich bei 80° in die Komponenten (SCHIFF, *C. r.* **56**, 493; *J.* **1886**, 413). — Verbindung $C_{14}H_{14}N_4S_2Hg = 2C_6H_7N + Hg(SCN)_2$(?). Säulen. F: 85°; unlöslich in Äther, löslich in Alkohol mit Trübung (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 390). — $2C_6H_7N + 2HSCN + Hg(SCN)_2$. Nadeln. F: 100—105°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (GR., HÜ.). — Verbindung $C_6H_7NCl_2Hg = C_6H_7N + HgCl_2$ (?) (ANDRÉ, *C. r.* **112**, 996). — $C_6H_7N + HCl + HgCl_2$. Krystalle (aus schwach mit HCl angesäuertem Wasser oder Alkohol) (SWAN). — $C_6H_7N + HI + HgI_2$ (FRANÇOIS). — $C_6H_7N + HCN + Hg(CN)_2$. Tafeln (aus Äther). F: 88° (unkorr.); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; hinterläßt an der Luft freies Anilin und $Hg(CN)_2$ (CLAUS, MERCK, *B.* **16**, 2738). — Verbindung $C_{12}H_{14}N_2Cl_6Hg_3 = 2C_6H_7N + 3HgCl_2$(?). Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol; zersetzt sich langsam bei 100° (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 62). — $C_6H_7N + HCl + 2HgCl_2$. Krystalle (aus HCl-haltigem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in heißem Wasser, leichter in Methylalkohol und Äthylalkohol (SWAN). — Verbindung $C_{30}H_{30}N_5Cl_9Hg_7 = 5C_6H_5\cdot NH\cdot HgCl + 2HgCl_2$(?) (bei 110°). Geht bei mehrstündigem Kochen mit Wasser oder Alkohol über in $3C_6H_5\cdot NH\cdot HgCl + 2HgCl_2$ (?) (ANDRÉ). — Verbindung $C_{18}H_{18}N_3Cl_7Hg_5 = 3C_6H_5\cdot NH\cdot HgCl + 2HgCl_2$(?) (ANDRÉ). — Verbindung $C_{12}H_{12}N_2Cl_4Hg_3 = 2C_6H_5\cdot NH\cdot HgCl + HgCl_2$(?). *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen der Verbindung $2C_6H_7N + HgCl_2$ (?) (s. o.) mit Wasser auf dem Wasserbade (PI., RU., *G.* **22** II, 605). Schwach gelbliches Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser. Bei der Zersetzung mit H_2S entstehen HgS, salzsaures Anilin und HCl. — Verbindung $C_{12}H_{10}N_2I_2Hg_3 = (C_6H_5\cdot N)_2Hg_3I_2$ (FRANÇOIS). — Verbindung $C_{24}H_{20}N_4I_6Hg_7 = (C_6H_5\cdot N)_4Hg_7I_6$. Krystallinisch (FRANÇOIS). — Weitere N-Quecksilberderivate des Anilins s. S. 116. — C-Quecksilberderivate des Anilins s. Syst. No. 2345 und 2355.

$3C_6H_7N + 3HCl + TlCl_3$. Blättchen. Kann nur einige Tage unverändert aufbewahrt werden (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **24**, 349).

$2C_6H_7N + SiF_4$. Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen; wird durch Wasser zersetzt; zerfällt beim Aufbewahren allmählich in Anilin und $3C_6H_7N + 2SiF_4$ (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 171). — $2C_6H_7N + 2HF + SiF_4$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (KNOP, *C.* **1856**, 396; *J. pr.* [1] **74**, 54; KNOP, WOLF, *C.* **1862**, 401; *J.* **1862**, 585). Geht beim Erhitzen in $3C_6H_7N + 2SiF_4$ über

(C., J., *Am.* **10**, 167). — $3C_6H_7N + 2SiF_4$. Krystallinisch(?); sublimiert, ohne zu schmelzen, bei ca. 200°; unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin; wird durch Wasser und siedenden absol. Alkohol in SiO_2 und $2C_6H_7N + 2HF + SiF_4$ zersetzt; wird auch durch Ammoniak oder Chlorwasserstoff in die Komponenten gespalten (C., J., *Am.* **10**, 166).

$4C_6H_7N + TiCl_4$. Federartige Krystalle (aus Alkohol) (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 145; *J.* **1882**, 502). — $4C_6H_7N + 4HCl + TiCl_4$. Gelbe Kryställchen (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* **28**, 243). — $2C_6H_7N + 2HF + TiF_4 + H_2O$. Rosafarbige Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHAEFFER, *Am. Soc.* **30**, 1865).

$4C_6H_7N + ZrCl_4$. Schwachgrauer flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 830). — $4C_6H_7N + ZrBr_4$. Bräunlich (MA., *Am. Soc.* **20**, 841).

$4C_6H_7N + ThCl_4$. Schwachgrauer Niederschlag. Löslich in Chloroform (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 831). — $4C_6H_7N + ThBr_4$. Braun (MA., *Am. Soc.* **20**, 842). — Verbindung von Anilin mit Thoriumacetylaceton $C_6H_7N + 2Th(C_5H_7O_2)_4$. Krystalle (aus Äther). F: 115° (BILTZ, CLINCH, *Z. a. Ch.* **40**, 222; *A.* **331**, 338).

$2C_6H_7N + SnCl_2$. Nadeln (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 145). Etwas löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol (SCHIFF, *C. r.* **56**, 270; *J.* **1863**, 412). — $2C_6H_7N + 2HCl + SnCl_2$ (SLAGLE, *Am.* **20**, 638). — $2C_6H_7N + SnI_2$. Grauweiße Nadeln (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 145; *J.* **1882**, 502). — $C_6H_7N + HCl + SnCl_2 + H_2O$ (SLAGLE, *Am.* **20**, 635). Tafelförmige Krystalle. Rhombisch bipyramidal (SMITH, *Am.* **20**, 637; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 171). Schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser; leicht löslich in verdünnter Salzsäure, verd. Schwefelsäure und kalter verd. Salpetersäure (SL.). — $C_6H_7N + HBr + SnBr_2$. Spießförmige Krystalle. F: 152°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform; oxydiert sich leicht in diesen Lösungen (RICHARDSON, ADAMS, *Am.* **22**, 447). — $4C_6H_7N + SnCl_4$ (SCHIFF, *C. r.* **56**, 270; *J.* **1863**, 412; LEEDS). Krystalle. — $4C_6H_7N + 4HCl + SnCl_4$. Krystalle (RI., A.). — $4C_6H_7N + 4HBr + SnBr_4$. Hellgelbe Krystalle. F: 274° (Zers.); löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Chloroform (RI., A.). — $4C_6H_7N + 3HCl + HSCN + SnCl_4$. Ungleich vierseitige Doppelpyramiden. Leicht löslich in Wasser (WEINLAND, BAMES, *Z. a. Ch.* **62**, 263). — $2C_6H_7N + 2HCl + SnCl_4$ (SLAGLE, *Am.* **20**, 640). Krystalle. Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **3**, 490; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 172). — $2C_6H_7N + 2HCl + SnCl_4 + 3H_2O$. Garbenförmige Aggregate. Verliert leicht das Krystallwasser (SL.). — $2C_6H_7N + 2HBr + SnBr_4$. Strohgelbe tafelförmige Krystalle. Beginnt bei 250° unter Zersetzung zu sublimieren; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform; löslich in Wasser (RI., A.).

$4C_6H_7N + 4HI + 3PbI_2$. Gelbliche Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (MOSNIER, *A. ch.* [7] **12**, 388). — $3C_6H_7N + PbCl_4$. Dunkelgrün (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 832).

$3C_6H_7N + AsCl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 90°; Kp: 205—210°; etwas löslich in Wasser (SCHIFF, *C. r.* **58**, 1095; *J.* **1863**, 413; vgl. LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 137; *J.* **1882**, 501). — $3C_6H_7N + AsI_3$. Etwas löslich in Benzol und in kaltem Alkohol; wird von siedendem Alkohol zersetzt unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Jodanilin (SCHIFF).

$4C_6H_7N + 4HBr + SbBr_3 + H_2O$. Gelbe Tafeln (HIGBEE, *Am.* **23**, 161, 162). — $4C_6H_7N + 4HI + SbI_3$. Goldgelbe Platten (HI.). — $3C_6H_7N + SbCl_3$ (SCHIFF, *C. r.* **56**, 1095; *J.* **1863**, 413; *B.* **34**, 805; LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 137; *J.* **1882**. 500). Nadeln. — $3C_6H_7N + 3HCl + SbCl_3$. Blättchen (SCHIFF, *B.* **34**, 805). — $3C_6H_7N + 3HCl + SbCl_3 + H_2O$. Prismen; löslich in starkem Methylalkohol oder Äthylalkohol; leicht löslich in allen verd. Mineralsäuren sowie in konz. Essigsäure- oder Weinsäurelösungen (HI.). — $3C_6H_7N + 3HCl + SbCl_3 + 3H_2O$. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure) (SCHIFF, *B.* **34**, 805). — $3C_6H_7N + SbI_3$. Gelbe Nädelchen (SCHIFF, *C. r.* **58**, 1095; *J.* **1863**, 413; *B.* **34**, 805). — $2C_6H_7N + 2HBr + SbBr_3$. Kanariengelbe Krystalle (HI.). — $3C_6H_7N + 3HI + 2SbI_3$. Carminrote Nadeln (HI.). — $C_6H_7N + HCl + SbCl_3 + H_2O$. Farblose Platten (HI.). — $C_6H_7N + HI + SbI_3$. Scharlachrote Krystalle (HI.). — Anilinsalz der Antimonylweinsäure (Bd. III, S. 502) $C_6H_7N + H[(SbO)C_4H_4O_6]$. Prismen. D^{11}: 1,890 (CLARKE, EVANS, *B.* **16**, 1540). — $5C_6H_7N + SbCl_5$ (LEEDS).

$3C_6H_7N + BiCl_3$. Krystallinisch (SCHIFF, *C. r.* **56**, 1096; *J.* **1863**, 414; *B.* **34**, 805). — $3C_6H_7N + 3HCl + BiCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). Wenig hygroskopisch (HAUSER, VANINO, *B.* **33**, 2271). — $3C_6H_7N + 3HCl + BiCl_3 + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Wird gegen 100° wasserfrei (SCHIFF, *B.* **34**, 805). — $C_6H_7N + HI + BiI_3$. Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (KRAUT, NEUGEBAUER, *A.* **210**, 323). — $C_6H_7N + BiOCl$ (SCHIFF, *C. r.* **56**, 1096; *J.* **1863**, 414).

$2C_6H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Kryställchen (LENHER, *Am. Soc.* **22**, 139). — $2C_6H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rote Tafeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (LENHER).

$3C_6H_7N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2NH_3$. Krystalle (aus Alkohol oder aus siedendem Wasser) (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 135). — $2C_6H_7N + Cr(SCN)_3 + 2NH_3$(?). Hellrote

Krystalle (aus anilinhaltigem Alkohol) (N., *Z. a. Ch.* **1**, 139). — $C_6H_7N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2NH_3 = C_6H_5 \cdot NH_3[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. Rote Krystalle. Leicht löslich in kaltem 96%igem Alkohol und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, leichter in konz. Ammoniak (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 361; N., *Z. a. Ch.* **1**, 134).

$2C_6H_7N + UO_2Cl_2$. Gelbe Nädelchen. Löslich in Alkohol (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 145; *J.* **1882**, 502).

$4C_6H_7N + MnCr_2O_7$. Dunkelrote Krystalle (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 261). — $2C_6H_7N + MnCl_2$. Tafeln (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 141; *J.* **1882**, 501). — $2C_6H_7N + MnBr_2$. Krystalle (aus Alkohol) (LEEDS). — $2C_6H_7N + MnI_2$. Krystalle (aus Alkohol) (LEEDS). — $2C_6H_7N + Mn(SCN)_2$. Sechsseitige Säulen. F: 270—275°; löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 393). — $2C_6H_7N + 2HSCN + Mn(SCN)_2$. Gelbweißes Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser (GR., HÜ.).

$4C_6H_7N + 4HCN + Fe(CN)_2$. Kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (EISENBERG, *A.* **205**, 268). — $2C_6H_7N + FeCl_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 141; *J.* **1882**, 501). — $2C_6H_7N + 4HCN + Fe(CN)_2$ (EI.). — $2C_6H_7N + Fe(SCN)_2$. Geblichweiße Nadeln. Zersetzt sich bei 220°; löslich in Wasser, Alkohol und Äther beim Erhitzen (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 392). — $2C_6H_7N + 2HSCN + Fe(SCN)_2$. Rote krystallinische Masse. Löslich in Wasser und Alkohol (GR., HÜ.). — $C_6H_7N + Fe_4(NO)_7S_3H$. Sehr wenig löslich in kaltem, etwas löslicher in warmem Wasser, sehr wenig in Chloroform und Benzol, löslich in Nitrobenzol und Anilin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton (BELLUCCI, CARNEVALI, *R. A. L.* [5] **16** I, 656; *G.* **37** II, 25).

$4C_6H_7N + CoSO_4$. Rosafarbenes Krystallpulver (TOMBECK, *C. r.* **126**, 968). — $4C_6H_7N + CoCr_2O_7$. Rotes Krystallpulver (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 258). — $2C_6H_7N + CoCl_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Blaßrote blättrige Krystalle. Verliert an der Luft den Alkohol und wird dann blau (LIPPMANN, VORTMANN, *B.* **12**, 79; vgl. LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 140; *J.* **1882**, 501). — Verbindung von Anilin mit Kobaltacetylaceton (Bd. I, S. 783) $2C_6H_7N + Co(C_5H_7O_2)_2$. Braune Nadeln. F: 108° (BILTZ, CLINCH, *Z. a. Ch.* **40**, 223). — $2C_6H_7N + Co(SCN)_2$. Grauviolette bis dunkelrotviolette Krystalle. F: 251°; ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in Wasser und in Anilin (SAND, *B.* **36**, 1446; GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 391). — $2C_6H_7N + 2HSCN + Co(SCN)_2$. Blaue Säulen. F: 65°; leicht löslich in Wasser, Alkohol (GR., HÜ.). — $4C_6H_7N + 3HCN + Co(CN)_3 + H_2O$. Prismen (WESELSKY, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [mathem.-naturw. Kl.]* **60** II, 275; *B.* **2**, 596). — $3C_6H_7N + 3HNO_2 + Co(NO_2)_3$. Gelbes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser; sehr unbeständig (CUNNINGHAM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1565). — $3C_6H_7N + 3HCN + Co(CN)_3$. Große Krystalle (W., *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [mathem.-naturw. Kl.]* **60** II, 266; *B.* **2**, 592). Trigonal skalenoedrisch (DITSCHEINER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [mathem.-naturw. Kl.]* **60** II, 371; vgl. v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [mathem.-naturw. Kl.]* **111** IIa, 1162; *Z. Kr.* **40**, 620; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 173).

$6C_6H_7N + NiSO_4$. Hellgrüne Kryställchen (TOMBECK, *C. r.* **126**, 967). — $4C_6H_7N + NiCr_2O_7$. Ziegelrotes Pulver bezw. rote Krystallkrusten (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 257). — $2C_6H_7N + NiCl_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Äpfelgrüne Nädelchen; verliert bei 100° den Alkohol und wird gelbgrün (LIPPMANN, VORTMANN, *B.* **12**, 81; vgl. LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 144; *J.* **1882**, 502). — $2C_6H_7N + Ni(SCN)_2$. Hellblaue Nädelchen. Zersetzt sich bei 220°; löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in Wasser (GROSSMANN, HÜNSELER, *Z. a. Ch.* **46**, 392). — $2C_6H_7N + 2HSCN + Ni(SCN)_2$. Hellgrünes Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol (GR., HÜ.). — Verbindung von Anilin mit Nickelacetylaceton (Bd. I, S. 783) $2C_6H_7N + Ni(C_5H_7O_2)_2$. Blaue Nadeln (BILTZ, CLINCH, *Z. a. Ch.* **40**, 224). — $C_6H_7N + Ni(CN)_2 + NH_3$. Violettstichig weißer krystallinischer Niederschlag (K. A. HOFMANN, HÖCHTLEN, *B.* **36**, 1150).

$2C_6H_7N + PdCl_2$. Gelbe Blättchen. Unlöslich in Salzsäure, löslich in Ammoniak (HARDIN, *Am. Soc.* **21**, 944). Wird beim Kochen der ammoniakalischen Lösung unter Bildung von $PdCl_2 + 2NH_3$ zersetzt (GUTBIER, *B.* **38**, 2108). — $2C_6H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Goldgelbe Krystalle (GU., *B.* **38**, 2106). — $2C_6H_7N + PdBr_2$. Goldgelber Niederschlag. Gleicht in Aussehen und Eigenschaften der entsprechenden $PdCl_2$-Verbindung (HA.; GU., *B.* **38**, 2109). — $2C_6H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Blättchen (GU., *B.* **38**, 2106).

$2C_6H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Amorpher schwarzer Niederschlag (RIMBACH, KORTEN, *Z. a. Ch.* **52**, 408).

$2C_6H_7N + PtCl_2$. *B.* Entsteht direkt aus Anilin und $PtCl_2$ (GORDON, *B.* **3**, 176) sowie aus Anilin und der Verbindung von Triäthylphosphit mit Platinchlorür $P(O \cdot C_2H_5)_3 + 2PtCl_2$ (Bd. I, S. 331) (COCHIN, *C. r.* **86**, 1403; *J.* **1878**, 315; *Bl.* [2] **31**, 499). Violettes oder rosafarbenes Pulver (GO.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther; löst sich unzersetzt in heißem Anilin und krystallisiert daraus in gelben Nadeln (CO.). Wird von Salzsäure und von verdünnter Salpetersäure nicht verändert (CO.). Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° in salzsaures Anilin und REISETsches Chlorid $PtCl_2 + 4NH_3$ (GO.). — $2C_6H_7N + PtCl_2 + 2P(O \cdot CH_3)_3$. Krystallinisch (COCHIN, *C. r.* **86**, 1404; *J.* **1878**, 315). — $2C_6H_7N + PtCl_2 +$

$P(O\cdot C_2H_5)_3$. Krystallinisch (SCHÜTZENBERGER, vgl. COCHIN, *C. r.* **86**, 1403; *J.* **1878**, 315). — $2C_6H_7N + PtCl_2 + 2P(O\cdot C_2H_5)_3$. Krystallinisch (Co.). — $2C_6H_7N + 2HCl + PtCl_2 + 5H_2O$. Triklin pinakoidal (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [mathem.-naturw. Kl.]* **61** II, 193; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 171). — $2C_6H_7N + 2HCN + Pt(CN)_2$. Blättchen. Triklin pinakoidal (SCHOLZ, *M.* **1**, 904; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 172). Leicht löslich in Wasser (SCHO.). — $C_6H_7N + PtCl_2 + C_2H_4$ (GRIESS, MARTIUS, *A.* **120**, 326). — Verbindungen $C_6H_7N + PtCl_2 + P(O\cdot C_2H_5)_3$: a) cis-Verbindung $\left[\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}\ Pt\begin{smallmatrix}P(O\cdot C_2H_5)_3\\C_6H_7N\end{smallmatrix}\right]$. Gelbe Krystalle. Schmilzt bei 108° und erstarrt sofort wieder zu der isomeren trans-Verbindung; verwandelt sich beim Liegen an der Luft, beim Reiben mit einem Glasstabe oder beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in die trans-Verbindung; schwer löslich in kaltem Alkohol, sonst unlöslich (ROSENHEIM, LEVY, *Z. a. Ch.* **43**, 37). — b) trans-Verbindung $\left[\begin{smallmatrix}P(O\cdot C_2H_5)_3\\Cl\end{smallmatrix}\ Pt\begin{smallmatrix}Cl\\C_6H_7N\end{smallmatrix}\right]$. Weiße Nadeln. F: 147°; schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Äthylenbromid (R., LE.). — $C_6H_7N + HCl + PtCl_2 + C_2H_4$ (GRIESS, MA.). — $C_6H_7N + HCl + PtCl_2 + CO$. Gelbe Blättchen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 210—212° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol und Essigester sowie in wäßr. Salzsäure, sonst schwer löslich (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* **24**, 2429). — $C_6H_7N + PtBr_2 + P(O\cdot C_2H_5)_3$. Existiert in einer gelben und einer weißen Modifikation (R., LE.). — $2C_6H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Äther (A. W. HOFMANN, *A.* **47**, 47, 60). F: 245° (EIBNER, *A.* **302**, 361). — $2C_6H_7N + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Dunkelrote Prismen. F: 100—105°; löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (GUARESCHI, *B.* **25** Ref., 8; *C.* **1891** II, 621).

Umwandlungsprodukte des Anilins, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Isobenzidin $C_{12}H_{12}N_2$. *B.* Beim Durchleiten von Anilindämpfen durch ein glühendes Rohr. Man löst die über 200° siedenden Anteile des Destillates in Äther, fällt die Lösung durch Chlorwasserstoff und löst den abfiltrierten Niederschlag in verdünnter heißer Salzsäure. Die Lösung wird mit NaOH übersättigt, die erhaltenen Basen mit überhitztem Wasserdampf destilliert und die später übergehenden festen Anteile besonders aufgefangen (BERNTHSEN, *B.* **19**, 421; *B.*, Privatmitt.). — Irisierende Blättchen (aus Wasser). F: 125°. Chlorwasser erzeugt in der wäßr. Lösung erst eine graue, dann graubraune Färbung, beim Stehen einen braunen Niederschlag. Löst sich sehr schwer in CS_2; die Lösung wird durch Brom rot gefärbt. Konz. Salpetersäure färbt die Base dunkelgrünschwarz. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich. — Das Sulfat ist schwer löslich.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$ (?) s. S. 66.
Verbindung $C_{30}H_{21}O_2N_4Cl_3$ (?) s. S. 66.

Verbindung $C_{18}H_{12}N_2$ (?) („Triphenylendiamin", „Städelers Blau"). *B.* Bei 12-stündigem Erhitzen von Anilin mit Siliciumtetrachlorid im Druckrohr auf 225—230°, neben Violanilin $C_{18}H_{15}N_3$ (GIRARD, PABST, *Bl.* [2] **34**, 38). Durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Nitrobenzol auf 230° (STÄDELER, *J.* **1865**, 410). Durch Sättigen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Nitrobenzol mit Chlorwasserstoff und 6-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 230° (v. DECHEND, WICHELHAUS, *B.* **8**, 1610). Durch Sättigen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von Diphenylamin und Nitrobenzol mit Chlorwasserstoff und 8-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 230° (v. D., W., *B.* **8**, 1612). Durch Sättigen von Azodiphenylblau (Syst. No. 2172, bei p-Amino-azobenzol) mit Chlorwasserstoff und Erhitzen des entstandenen Salzes auf 215° (v. D., W., *B.* **8**, 1613). — Blauschwarze Masse. Löst sich bei langem Erhitzen mit Alkohol unter Zusatz von Essigsäure mit blauer Farbe, die beim Versetzen mit Ammoniak bestehen bleibt (v. D., W.). Löst sich nach dem Digerieren mit konz. Schwefelsäure in Alkalien mit blauer Farbe (v. D., W.). — $C_{18}H_{12}N_2 + HCl$ (v. D., W.).

Violanilin $C_{18}H_{15}N_3$, möglicherweise identisch mit Azodiphenylblau (s. Syst. No. 2172 bei p-Amino-azobenzol) (vgl. GIRARD, PABST, *Bl.* [2] **34**, 39). *B.* Bei der Behandlung von Anilin mit irgendeinem Oxydationsmittel (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *C. r.* **83**, 965; *J.* **1866**, 433; *Z.* **1867**, 19). Ist deshalb ein Nebenprodukt der Fuchsinfabrikation (vgl. G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 3. Aufl.; Bd. II, Die Farbstoffe [Braunschweig 1901], S. 161) und entsteht auch in erheblicher Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des Farbsalzes von 4.4'-Diamino-triphenylcarbinol (Syst. No. 1865) durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Benzotrichlorid und Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenfeile auf 180° (DOEBNER, *A.* **217**, 242). Bei 12-stdg. Erhitzen von Anilin mit Siliciumtetrachlorid im Druckrohr auf 225—230°, neben der Verbindung $C_{18}H_{12}N_2$(?) (s. o.) (G., P., *Bl.* [2] **34**, 38). Beim Erhitzen von Anilin mit Zinntetrachlorid (G., P., *Bl.* [2] **34**, 38). Beim Erhitzen von Anilin mit Titantetrachlorid auf 200—220° (KLING, *Bl.* [3] **19**, 190).

Nigrosin. Mit diesem Namen bezeichnet man nach einem Vorschlag von CARO graublaue Farbstoffe, die durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol oder Nitrophenolen entstehen (v. GEORGIEVICS, Lehrbuch der Farbenchemie, 5. Aufl. [Leipzig-Wien 1922], S. 353, 355; vgl. *Schultz, Tab.* No. 698 und S. 238 Anm.). Schwarzblaue Töne erhält man durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol und Salzsäure bei Gegenwart von Eisen und etwas fein verteiltem Kupfer auf 180—200° (COUPIER, *Bl.* [2] **9**, 79; *J.* **1868**, 990) sowie durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol und Zinnchlorid auf 190—230° (WOLFF, *Chem. N.* **40**, 3; *J.* **1879**, 1160). Über die Herstellung von Nigrosin durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin und rohem Nitrophenol bei Gegenwart von Eisen s. G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 3. Aufl.; Bd. II, Die Farbstoffe [Braunschweig 1901], S. 347.

Anilinschwarz. Literatur: E. NOELTING und A. LEHNE, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck, 2. Aufl. [Berlin 1904]. — Unter Anilinschwarz versteht man schwarze oder annähernd schwarze, in Wasser unlösliche Produkte, welche bei der Oxydation des Anilins in saurer Lösung entstehen und in der Zeug-Druckerei und -Färberei eine große Bedeutung besitzen. Man benutzt sie selten in Substanz, erzeugt vielmehr gewöhnlich den Farbstoff auf der Faser, indem man den Stoff mit einer Lösung von Anilinsalz, einem Oxydationsmittel und einem Sauerstoff-Überträger tränkt und durch Hängen oder Dämpfen den Farbstoff sich darauf entwickeln läßt.

Als Oxydationsmittel benutzt man für die Erzeugung des Anilinschwarz im Zeugdruck hauptsächlich Alkalichlorat (FRITZSCHE, CRACE-CALVERT, LIGHTFOOT; vgl. die oben zitierte Monographie von NOELTING und LEHNE, S. 2, 34, 35). Als Sauerstoff-Überträger dienten zuerst Kupfersalze (vgl. z. B.: LAUTH, *Bl.* [2] **2**, 416; A. MÜLLER, *J.* **1871**, 1110; ROSENSTIEHL. *Bl.* [2] **25**, 356); später erlangten hierfür große Bedeutung Vanadiumsalze, von denen sehr geringe Mengen genügen (vgl.: LIGHTFOOT, *J.* **1872**, 1076; GUYARD, *Bl.* [2] **25**, 58; ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **25**, 291; GOUILLON, *J.* **1876**, 1208; WITZ, *J.* **1879**, 1208; **1877**, 1239, 1241). Ferner warden unlösliche Chromate (Bleichromat) im Gemisch mit Alkalichlorat angewendet (vgl. SCHMIDLIN, *B.* **19**, 1490), sowie Ferrocyanide (CORDILLOT, WEHRLIN, SCHLUMBERGER; vgl. die oben zitierte Monographie von NOELTING und LEHNE, S. 37, 43, 44, 51. Vgl. auch KIRPITSCHNIKOW, *C.* **1908** I, 829). Zur Vermeidung einer Schwächung der Baumwollfaser empfiehlt GREEN (D.R.P. 204514, 208518; *C.* **1909** I, 111, 1365), die Oxydation ohne Anwendung besonderer Oxydationsmittel ausschließlich durch den Sauerstoff der Luft zu bewirken, was durch Anwendung von Kupfersalz mit geringen Mengen eines p-Diamino- oder p-Aminophenols als Sauerstoff-Überträger ermöglicht wird. — Für das Färben mit Anilinschwarz (vgl. die oben zitierte Monographie von NOELTING und LEHNE, S. 119ff.) dient außer einigen der schon erwähnten Methoden, welche die aufeinander folgende Anwendung zweier Bäder erfordern, vielfach die Oxydation von Anilin mit Alkalidichromat in saurer Lösung („Einbad-Verfahren"). — Über Bildung von Anilinschwarz durch elektrolytische Oxydation s.: COQUILLON, *J.* **1875**, 1180; **1876**, 1201; GOPPELSRÖDER, *J.* **1879**, 702, 1203: durch Kaliumpermanganat: R. MEYER, *B.* **9**, 141.

Die nach den verschiedenen Methoden gewinnbaren Präparate von Anilinschwarz bezw. die erzielten Färbungen zeigen in ihren Eigenschaften gewisse Verschiedenheiten. Man unterscheidet insbesondere „vergrünliches" Anilinschwarz, welches beim Lagern und durch Einwirkung von Säuren grün wird, von dem „unvergrünlichen" Anilinschwarz, das durch Säuren — auch durch schweflige Säure — nicht in Grün umschlägt. (Vgl. dazu: RHEINECK, *J.* **1872**, 1075; BRANDT, *J.* **1875**, 1179; GOPPELSRÖDER, *J.* **1877**, 1237; KÖCHLIN, *J.* **1877**, 1240).

Oxydationsprodukte des Anilins, welche in Verbindung mit Säuren lebhaft grün, nach dem Entsäuern blau sind, werden in der älteren Literatur „Emeraldin" genannt (zuerst von CRACE-CALVERT, CLIFT, LOWE, Engl. Patent v. 11. 6. 1860; vgl. die oben zitierte Monographie von NOELTING und LEHNE, S. 3, 25). Neuerdings wurde die durch Dimerisation von Chinon-imid-anil entstehende Verbindung $C_6H_5\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 1774) von WILLSTÄTTER, MOORE, *B.* **40**, 2666; WI., DOROGI, *B.* **42**, 4124, als Emeraldin bezeichnet; GREEN, WOLFF, *B.* **44** [1911], 2571 Anm., empfehlen dagegen, die Bezeichnung Emeraldin in dem oben angeführten ursprünglichen Sinne beizubehalten.

Durch Oxydation von Anilinschwarz mit Kaliumdichromat entsteht ziemlich reichlich Benzochinon (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1285, vgl. GREEN, JOHNSON, *B.* **46** [1913], 3772). Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen aus Anilinschwarz p-Phenylendiamin und 4.4'-Diamino-diphenylamin (NIETZKI, *B.* **11**, 1097). Einw. von schmelzendem Kali: B., *B.* **34**, 1285. Verwendung von Anilinschwarz zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: REISZ, D.R.P. 135562; *C.* **1902** II, 1396; LÖSTER, D.R.P. 143761; *C.* **1903** II, 406.

Ältere Angaben über die Zusammensetzung von Anilinschwarz: NIETZKI, *B.* **9**, 616, 1168; **11**, 1093; über die Konstitution: VIDAL, *C.* **1902** I, 957; **1903** II, 1297; **1905** II, 1397.

Das Problem der Konstitution des Anilinschwarz hat in den Jahren 1907—1913, also zum Teil nach dem Literaturschlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches, eine umfangreiche Neubearbeitung erfahren[1]), besonders durch R. WILLSTÄTTER und durch A. G. GREEN. Als Hauptergebnis dieser Untersuchungen ist das Folgende anzuführen.

Bei der Oxydation von Anilin in saurer Lösung verkettet sich eine Anzahl von Anilinmolekülen zu indaminähnlich konstituierten Produkten. Diese lassen sich von einer ihnen gemeinsamen aus 8 Anilinmolekülen entstandenen Leukoverbindung

$$C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$$
(C_6H_4 überall = p-Phenylen)

durch wiederholte Entziehung von je 2 Wasserstoffatomen und jedesmalige Ausbildung eines chinoiden C_6H_4-Kerns ableiten, es können also auf diese Weise einfach chinoide, zweifach chinoide, dreifach chinoide und schließlich die vierfach chinoide Oxydationsstufe erreicht

[Strukturformel]

werden. Gleichzeitig kann auch durch Hydrolyse die Imidgruppe entfernt und durch Sauerstoff ersetzt werden (WILLSTÄTTER, DOROGI, *B.* **42**, 2155, 4118). In die Reihe dieser mehrfach chinoiden Oxydationsstufen gehört nach GREEN, WOODHEAD, *Soc.* **97** [1910], 2395, auch das Emeraldin von CRACE-CALVERT, CLIFT, LOWE (S. 130); es stellt die zweifach chinoide Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot[C_6H_4\cdot NH]_3\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:NH$ dar.

Die indaminartig konstituierten Oxydationsprodukte sind aber nach GREEN, WOODHEAD, *Soc.* **97** [1910], 2389, 2403, nicht als Anilinschwarz, sondern nur als Vorstufen zu diesem anzusehen. Zu ihrer Umwandlung in Anilinschwarz ist eine sekundäre Reaktion erforderlich: durch weitere Vereinigung mit Anilin unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln können die indaminartigen Produkte in solche vom Safranintypus übergeführt werden, die einen oder mehrere N-Phenyl-phenazonium-Komplexe . . . $C_6H_3<^{N}_{N}>C_6H_3$ . . . (am N: C_6H_5) enthalten. Dem unvergrünlichen Anilinschwarz dürfte nach GREEN, JOHNSON, *B.* **46** [1913], 3769, 3774, die folgende Konstitution zuzuschreiben sein:

[Strukturformel]

Mauvanilin $C_{19}H_{17}N_3$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin mit etwas Toluidin; ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Rosanilin (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *C. r.* **64**, 416; *J.* **1867**, 507; *Z.* **1867**, 236). — Hellbraune Krystalle mit $^1/_2H_2O$ Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120—130° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Salze krystallisieren und sind metallgrünglänzend. Sie lösen sich etwas in kaltem Wasser. Sie färben Seide und Wolle malvenrot.

Triäthylmauvanilin $C_{25}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$. *B.* Aus Mauvanilin durch Äthylierung (DE L., G., CH., *C. r.* **64**, 418; *J.* **1867**, 508; *Z.* **1867**, 237). — Weiß, krystallinisch. Löslich in Alkohol und Äther. Die Salze färben Seide und Wolle blauviolett.

Triphenylmauvanilin $C_{37}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_6H_5)_3N_3$. *B.* Aus Mauvanilin und Anilin (DE L., G., CH., *C. r.* **64**, 418; *J.* **1867**, 507; *Z.* **1867**, 237). — Gelblichweiß, krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Die Salze sind blaue Farbstoffe.

Mauvein, Mauve, Anilinpurpur $C_{27}H_{24}N_4$. War der erste technisch dargestellte Anilinfarbstoff (PERKIN, 1856). *B.* Entsteht beim Vermischen der Lösungen des schwefelsauren Salzes von toluidinhaltigem Anilin und $K_2Cr_2O_7$; man sammelt den Niederschlag nach 10 bis 12 Stdn., digeriert ihn wiederholt mit leichtem Steinkohlenteeröl und bringt ihn dann mit Methylalkohol in Lösung (PERKIN, *J.* **1859**, 756). Auch durch Behandeln der Salze von toluidinhaltigem Anilin mit anderen Oxydationsmitteln entsteht Mauvein, z. B. mit $KMnO_4$ (WILLIAMS, *J.* **1859**, 759), mit PbO_2 und Schwefelsäure (PRICE, *J.* **1859**, 759). —

[1]) Vgl. BUCHERER, *B.* **40**, 3412; **42**, 2931; WILLSTÄTTER, MOORE, *B.* **40**, 2665; WI., DOROGI, *B.* **42**, 2147, 4118; WI., CRAMER, *B.* **43** [1910], 2976; **44** [1911], 2162; GREEN, WOODHEAD, *Soc.* **97** [1910], 2388; GRE., WOLFF *B* **44** [1911], 2570; GRE., WOODHEAD, *Soc.* **101** [1912], 1117; *B.* **45** [1912], 1955; GRE., WOLFF, *B.* **46** [1913], 33; GRE., JOHNSON, *B* **46** [1913], 3769; GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **37** [1913], 844.

Das käufliche Mauvein wird durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit viel Toluidin bereitet (PERKIN, J. 1863, 420; Soc. 35, 717). — Das freie Mauvein ist ein glänzend schwarzes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit violetter, durch Säuren purpurrot werdender Farbe löst; unlöslich oder fast unlöslich in Benzol und Äther; treibt Ammoniak aus (PE., J. 1863, 420). Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure; die zweifachsauren Salze sind blau, sehr unbeständig und geben schon an Alkohol die Hälfte der Säure ab (PE., Soc. 35, 720). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht ohne gleichzeitige Ammoniakentwicklung ein blauer Farbstoff; wie es scheint, entsteht derselbe auch beim Erhitzen von Mauvein für sich (PE., Soc. 35, 721). Löst sich beim Erwärmen in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Salze violettblau sind (PE., Soc. 35, 721). — $C_{27}H_{24}N_4 + HCl$. Metallischgrünglänzende Prismen (aus Alkohol). Mäßig löslich in Alkohol (PE., J. 1863, 420). — $C_{27}H_{24}N_4 + 2HCl$. Blaue, kupferglänzende Krystalle (PE., Soc. 35, 720). — $C_{27}H_{24}N_4 + HBr$. Schwerer löslich als das Monohydrochlorid (PE., J. 1863, 420). — $C_{27}H_{24}N_4 + HI$. Grünglänzende Prismen. Weniger löslich als das Hydrobromid (PE., J. 1863, 420). — Sulfat. Metallischgrünglänzende Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (PE., Soc. 35, 717). — Carbonat $C_{27}H_{24}N_4 + H_2CO_3$. Metallischgrünglänzende Prismen. Verliert beim Trocknen CO_2 (PE., J. 1863, 420). — Acetat $C_{27}H_{24}N_4 + C_2H_4O_2$. Metallischgrünglänzende Prismen (PE., J. 1863, 420). — $C_{27}H_{24}N_4 + HCl + AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag (PE., J. 1863, 420). — $2C_{27}H_{24}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgrünglänzende Krystalle. In Alkohol schwer löslich (PE., J. 1863, 420). — $C_{27}H_{24}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelblauer Niederschlag. Verliert beim Waschen mit Wasser Platinchlorid und Salzsäure (PE., Soc. 35, 720).

Äthylmauvein, Dahlia $C_{29}H_{28}N_4 = C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$. *B.* Man erhitzt Mauveinacetat mit Äthyljodid und Alkohol, filtriert, verjagt überschüssiges Äthyljodid, verdünnt mit Alkohol und versetzt mit alkoh. Natron; man fällt den Farbstoff durch Wasser, wäscht ihn mit kaltem Wasser und löst ihn dann in heißem; die Lösung fällt man mit Kochsalz und krystallisiert den Niederschlag des salzsauren Salzes aus heißem Wasser um (PERKIN, Soc. 35, 721). — $C_{29}H_{28}N_4 + HCl$. Rotbraunes Krystallpulver. Mäßig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit hellpurpurroter Farbe; löslich in konzentrierter Salzsäure mit blauer Farbe. — $C_{29}H_{28}N_4 + HI + I_2$. Wird zuweilen direkt bei der Einwirkung von C_2H_5I auf Mauvein erhalten. Goldgrünglänzende Krystalle. — $2C_{29}H_{28}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgrünglänzender Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol.

Parasafranin $C_{20}H_{18}N_4$. *B.* Beim Kochen von Mauvein mit verdünnter Essigsäure und allmählich zugesetztem Bleidioxyd; man fällt die Lösung mit überschüssigem Natron, kocht das Filtrat mit etwas Zinkpulver und Calciumcarbonat, filtriert und fällt das Filtrat mit Salzsäure und NaCl; den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, versetzt mit Alkalilauge, neutralisiert mit Salzsäure und fällt mit Kochsalz (PERKIN, Soc. 35, 728). — $C_{20}H_{18}N_4 + HCl$. Undeutliche, braunrote Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{20}H_{18}N_4 + HI$. In Alkohol weniger löslich als das salzsaure Salz. — $C_{20}H_{18}N_4 + HNO_3$. Nadeln mit dunkelgrünem Metallglanz (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und nicht sehr leicht in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_8H_5NS_2$, vielleicht **Dithiooxanil** $\begin{matrix}CS\\|\\CS\end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_5$. *B.* Zu 62 g KOH, welche in 340 ccm absol. Alkohol gelöst sind, fügt man unter Kühlung 23,6 ccm Acetylentetrabromid und 40 ccm Anilin; nach Beendigung der Reaktion gibt man noch 56 g Schwefelblumen und nach 24-stdg. Stehen oder Aufkochen 1,8 l Wasser hinzu und filtriert; aus dem Filtrat wird die Verbindung durch CO_2 oder sehr verd. Salzsäure gefällt und mit Methylalkohol gewaschen (SSABANEJEW, RAKOWSKI, Ж. 35, 461; C. 1903 II, 493). — Gelbliches Pulver. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 128—129°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leichter in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen mit elektrolytisch gefälltem Kupfer im Vakuum auf 150—160° entsteht α.α'-Dicyan-stilben (Bd. IX, S. 944). Reagiert energisch mit NH_3 und Aminen.

Verbindung $C_{34}H_{27}N$. *B.* Aus 9-Benzyl-10-[α-brom-benzyl]-anthracen (Bd. V, S. 750) beim Erwärmen mit Anilin in Gegenwart von Chloroform (LIPPMANN, FRITSCH, M. 25, 801). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei 233° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, Alkohol, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff.

Verbindung $C_{16}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH\cdot CH_3\\|\\CH\end{matrix}$—$C_6H_3(Br)\cdot O\cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Auflösen von 2-Brom-anethol-dibromid (Bd. VI, S. 501) in überschüssigem Anilin; man fällt die filtrierte Lösung mit HCl (HELL, v. GÜNTHERT, J. pr. [2] 52, 196). — Gelbes Pulver. F: 75°. Ziemlich

leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Wird durch CrO_3 in eine tiefschwarze Verbindung übergeführt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure.

Verbindung $C_{16}H_{15}ONBr_2 = C_6H_5\cdot N\langle{CH\cdot CH_3 \atop CH—C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3}$ (?). *B.* Beim Erhitzen des bei 113—114° schmelzenden 2.x-Dibrom-anethol-dibromids (Bd. VI, S. 502) mit überschüssigem Anilin; man fällt die filtrierte Lösung durch HCl (H., v. G., *J. pr.* [2] **52**, 204). — Amorphes Pulver. F: 82°.

Verbindung $C_{27}H_{21}ON$. *B.* Aus *a.a*-Dinaphthyl-carbinol (Bd. VI, 728) und salzsaurem Anilin in siedendem Eisessig (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2391). — Nadeln (aus Eisessig). F: 233—238° (korr.). Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol, leicht in Chloroform; unlöslich in Säuren.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$. *B.* Man fügt zu einer eisgekühlten wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin eine stark gekühlte wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Acetaldehyd oder die entsprechende Menge Paraldehyd und läßt die Mischung 3—4 Tage stehen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 28217; *Frdl.* **1**, 189; G. SCHULTZ, *B.* **16**, 2601; vgl. v. MILLER, *B.* **25**, 2073). — Amorphes Pulver. Wird aus der Benzollösung durch Alkohol gefällt (G. SCH.). — Das salzsaure Salz der Base liefert beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ Chinaldin (G. SCH.; A.-G. f. A.).

Verbindung $C_{14}H_{17}N$. *B.* Bei der Einw. von Isobutyraldehyd und Salzsäure auf Anilin entsteht ein amorphes gelblichweißes Produkt; es gibt beim Destillieren mit Zinkchlorid die Verbindung $C_{14}H_{17}N$ (KAHN, *B.* **19**, 3372; v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1939). — F: 54°; Kp_{713}: 294° (v. M., KI.). — Pikrat $C_{14}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Blätter (aus Alkohol). F: 225° (v. M., KI.). — $2C_{14}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. F: 230° (v. M., KI.).

Verbindung $C_{11}H_{11}N$. *B.* Entsteht, neben isomeren und anderen Basen, wenn man ein Gemisch aus 100 g Isobutyraldehyd und 100 g Methylal bei 0° mit Chlorwasserstoff sättigt, das Produkt mit 120 g Anilin und 240 g konz. Salzsäure erhitzt, die hierbei entstehende Base durch Wasserdampf vom Anilin befreit und dann mit 5 Tln. $ZnCl_2$ erhitzt (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1935). — Prismen (aus Ligroin). Monoklin (HAUSHOFER). F: 64—65°; Kp_{713}: 267°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 220°. Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. F: ca. 268°.

Verbindung $C_{22}H_{19}N$. *B.* Aus Acetophenon und Anilin bei 250—260° (HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 423; vgl. REDDELIEN, *B.* **46** [1913], 2712). — Farblose Prismen oder radial verwachsene Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 229°; schwer löslich in kaltem Essigester, in Alkohol, Äther und Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (H., W.).

Verbindung $C_{19}H_{18}NCl$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von 3-Methyl-2-phenyl-chinolin durch Erwärmen von α-Methyl-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 369) mit Anilin und konz. Salzsäure (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 529). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $2C_{19}H_{18}NCl + PtCl_4$. Federförmige Kryställchen.

Verbindung $C_{12}H_9ONCl_4 = C_5OCl_4(CH_3)(NH\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus flüssigem (α-)eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) (Bd. VII, S. 53) beim Erwärmen mit Anilin in alkoh. Lösung (PRENNTZELL, *A.* **296**, 190). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Äther und Benzin.

Verbindung $C_{11}H_7O_2NCl_4$, vielleicht $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl{:}CCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Bd. VII, S. 571), gelöst in warmem Eisessig, und etwas überschüssigem Anilin (ZINCKE, RABINOWITSCH, *B.* **24**, 921). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 162°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge und heißer Salpetersäure (D: 1,4).

Verbindung $C_{11}H_6O_2NCl_3$. *B.* Man läßt eine Lösung von Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) in Alkohol mit überschüssigem Anilin stehen (ZINCKE, RABINOWITSCH, *B.* **24**, 921). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Benzin und Benzol, leicht in Äther und $CHCl_3$. Unlöslich in verd. Natronlauge.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_2$. *B.* Bei längerem Stehen von in Benzol suspendiertem 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 723) mit überschüssigem Anilin (BRAUNS, *B.* **17**, 1134; vgl. KORN, *B.* **17**, 908). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 186° (B.), 183—185° (K.). Löslich in heißem Alkohol und Benzol; löslich in viel verd. Natronlauge, unlöslich in Ammoniak (B.). Durch Natriumäthylat wird Anilin abgespalten (B.).

Verbindung $C_{13}H_8O_2NBr_5$ = $OC\langle{CHBr\cdot C(:N\cdot C_6H_5) \atop CBr=====CBr}\rangle C\langle{CH_2 \atop O}$ (?) bezw.
$OC\langle{CBr:C(NH\cdot C_6H_5) \atop CBr=====CBr}\rangle C\langle{CH_2 \atop O}$ (?). *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-brommethyl-chinol (Bd. VIII, S. 20) und Anilin in der Kälte (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 119). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: ca. 209° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Verbindung $C_{28}H_{27}O_2N_3$ oder $C_{30}H_{47}O_4N_3$. *B.* Beim Auflösen von 3.x.α-Tribrom-4-methoxy-propiophenon (Bd. VIII, S. 104) in überschüssigem siedendem Anilin (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 207). — Bronzefarbene Blättchen (aus siedendem Anilin). Löslich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe.

Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N$, erhalten durch Einw. von Anilin auf Bis-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äther (?), s. bei diesem, Bd. VIII, S. 299.

Verbindung $C_{31}H_{37}O_7N$ („Aspidinanilid"). *B.* Aus Aspidin (Bd. VIII, S. 566) und Anilin auf dem Wasserbade (POULSSON, *A. Pth.* **41**, 249; BOEHM, *A.* **329**, 330). Krystalle (aus Aceton und Wasser). F: 132° (P.; B.). Sehr wenig löslich in kalter 10%iger Kalilauge (B.).

Verbindung $C_{31}H_{29}O_9N$ (?). *B.* Aus Polystichocitrin (Flavaspidsäure) (Bd. VIII, S. 571) und Anilin bei schwachem Erwärmen (POULSSON, *A. Pth.* **41**, 257). — Gelbe Prismen. F: 117—118°.

Verbindung $C_{34}H_{29}O_6N_4Cl$. *B.* Aus Dichlormaleinsäure-dimethylester (Bd. II, S. 754) und Anilin, neben Dianilinomaleinsäure-dimethylester (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2596). — Braunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{22}H_{10}ON_3Br$ = $\langle{C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot C(:N\cdot C_6H_5) \atop BrC\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}\rangle O$ oder
$\langle{C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot C(:N\cdot C_6H_5) \atop BrC-----CO}\rangle N\cdot C_6H_5$ oder $\langle{C_6H_5\cdot NH\cdot C-----CO \atop BrC\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}\rangle N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dibrommaleinsäure-dimethylester (Bd. II, S. 757) und 4 Mol.-Gew. Anilin, neben Dianilinomaleinsäure-dimethylester (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2595, 2598). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{60}H_{49}O_6N_3$. *B.* Aus Anilin und Benzilsäure (Bd. X, S. 342) bei 180° bis 200° (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **78**, 47). — Nadeln (aus Benzol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Soda; löslich in konz. Schwefelsäure mit tief braunroter, dann hell gelbbrauner Farbe.

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$. *B.* Entsteht neben 1-Phenyl-pyrrol bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 151) oder von zuckersaurem Anilin (ALTMANN, s. LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 933). — Läßt sich vom 1-Phenyl-pyrrol durch Benzol trennen, in welchem sich nur das 1-Phenyl-pyrrol auflöst (L.).

Verbindung $C_{23}H_{17}O_3N_3$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{29}H_{22}O_2N_4$ (s. u.) bei mehrstündigem Erhitzen von Perchlor-β-acetyl-acrylsäure-chlorid (Bd. III, S. 733) oder -anilid (Syst. No. 1652) mit Eisessig und überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade; hierbei scheidet sich nur die Verbindung $C_{23}H_{17}O_3N_3$ aus (ZINCKE, v. LOHR, *B.* **25**, 2232). — Mennigrote Nadeln (aus Benzol). F: 229°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Verbindung $C_{29}H_{22}O_2N_4$. *B.* s. die Verbindung $C_{23}H_{17}O_3N_3$; man fällt die essigsauren Mutterlaugen durch Wasser und wäscht den Niederschlag mit Alkohol (ZINCKE, v. LOHR, *B.* **25**, 2232). — Gelbe Warzen (aus Ligroin). F: 146—147°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Eisessig.

Verbindung $C_{29}H_{18}O_2N_4$. *B.* Bei längerem Kochen von Perchlor-β-acetyl-acrylsäure-amid (Bd. III, S. 733) in Alkohol mit überschüssigem Anilin; man versetzt mit Wasser und HCl, filtriert und fällt das Filtrat durch Soda (ZINCKE, v. LOHR, *B.* **25**, 2233). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 221°.

Verbindung $C_{18}H_{19}O_6N$ (aus Anilin und Ketacetsäurediäthylester) s. bei Ketacetsäurediäthylester, Bd. III, S. 872.

Funktionelle Derivate des Anilins.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Methylanilin $C_7H_9N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$.

Bildung.

Methylanilin entsteht neben Dimethylanilin beim Einleiten von Methylchlorid in siedendes Anilin (A. W. HOFMANN, *B.* 10, 594), sowie bei der Behandlung von Anilin in Äther bei gewöhnlicher Temperatur mit Methylbromid (A. W. HO., *B.* 10, 594; vgl. A. W. HO., *A.* 74, 150) oder Methyljodid (A. W. HO., *B.* 10, 595). Um bei der Behandlung von Anilin mit Methylhalogenid eine möglichst große Menge Monomethylanilin zu erhalten, ist ein recht großer Überschuß von Anilin nötig (A. W. HO., *B.* 10, 595). Methylanilin entsteht als Hauptprodukt neben Dimethylanilin bei mehrstündigem Erhitzen von salzsaurem Anilin mit der äquimolekularen Menge Methylalkohol im geschlossenen Gefäß auf 250—300° (A. W. HO., *B.* 5, 720; vgl. POIRRIER, CHAPPAT, *Bl.* [2] 6, 503; *J.* 1866, 903) sowie bei mehrstündigem Erhitzen von 100 Tln. Anilin mit 100 Tln. Ammoniumchlorid und 50—80 Tln. Methylalkohol (Po., CHA.). Neben Dimethylanilin bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* 16, 29). Aus Anilin und Methylnitrat bei längerem Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen auf 100°, neben Dimethylanilin (Po., CHA.). Aus 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat in Äther (ULLMANN, WENNER, *B.* 33, 2476; U., *A.* 327, 108) oder Chloroform (U., *A.* 327, 108), neben methylschwefelsaurem Anilin und wenig Dimethylanilin. Beim langsamen Zufügen von 9,5 ccm (ca. 1 Mol.-Gew.) Dimethylsulfat zu 9,3 g (1 Mol.-Gew.) Anilin in 20 ccm Eiswasser unter kräftigem Schütteln, neben etwas Dimethylanilin (U., *A.* 327, 109). Beim Erhitzen von Anilin mit p-Toluolsulfonsäure-methylester auf 100°, zweckmäßig in Benzol, neben Dimethylanilin (Höchster Farbw., D.R.P. 112177; *Frdl.* 6, 79; *C.* 1900 II, 701). Man mischt 20 kg Anilin, 22 kg 30%igen rohen Formaldehyd und 5 kg Natronlauge (40° Bé), fügt, ohne das ölige Kondensationsprodukt abzutrennen, 30 kg Zinkstaub, 200 l Wasser und allmählich 45 kg Natronlauge (40° Bé) hinzu und erhitzt auf 70—90° (GEIGY & Co, D.R.P. 75854; *Frdl.* 3, 22). Aus Anhydroformaldehydanilin (Syst. No. 3796) durch elektrolytische Hydrierung (KNUDSEN, D.R.P. 143197; *C.* 1903 II, 271; Höchster Farbw., D.R.P. 148054; *C.* 1904 I, 134) oder durch Reduktion mit Zinnstaub und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 26, 1229). Beim heftigen Kochen von 10 g Phenylisocyanid in 90 g Amylalkohol mit 6 g Natrium am Rückflußkühler (NEF, *A.* 270, 277). Bei der Destillation von salzsaurem Dimethylanilin (A. W. HOFMANN, *B.* 10, 600). Aus N-Methyl-formanilid erhältlich durch Behandlung von Formanilid mit Methyljodid oder Methylchlorid und alkoh. Kali, bei kurzem Erwärmen mit alkoh. Kali oder konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1107). Aus N-Methyl-acetanilid, erhältlich aus der Natriumverbindung des Acetanilids (Syst. No. 1607) und Methyljodid im kleinen Überschuß in Xylol, durch eintägiges Kochen mit alkoh. Kali (HEPP, *B.* 10, 328). Durch Diazotieren von o-Amino-dimethylanilin in viel verd. Schwefelsäure und Kochen der Lösung, neben Formaldehyd, 2-Dimethylamino-phenol und anderen Produkten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* 32, 1906). Neben Anilin, bei der Reduktion des N.N'-Methylen-bis-phenylhydroxylamins $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1932) in Äther mit Aluminiumamalgam und Wasser (BA., TSCH., *B.* 33, 957). Aus asymm. Methyl-phenyl-hydrazin (Syst. No. 1950) durch andauerndes Behandeln mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (E. FISCHER, *A.* 239, 249) oder durch Erhitzen mit wäßr. schwefliger Säure im Druckrohr auf 150° (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 297). Bei raschem Destillieren von Anilinoessigsäure (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2271).

Darstellung.

Man übergießt 10 g Anilin mit 25 ccm Wasser und fügt unter Schütteln in kleinen Anteilen abwechselnd 20,5 g p-Toluolsulfochlorid und 82 ccm 10%ige Natronlauge zu. Die entstandene klare Lösung versetzt man nun mit 10 ccm Dimethylsulfat und schüttelt. Es scheidet sich 25,2 g p-Toluolsulfonsäure-methylanilid (Syst. No. 1665) aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Zusatz von Alkali noch 1,8 g derselben Verbindung. Man verseift die erhaltenen 27 g p-Toluolsulfonsäure-methylanilid durch 3-stdg. Erhitzen ihrer Lösung in 34 ccm konz. Schwefelsäure und 13,5 ccm Eisessig auf dem Wasserbade und schließlich kurz auf 120°. Man verdünnt die Masse mit Wasser, macht alkalisch und äthert das Methylanilin aus (ULLMANN, *A.* 327, 110). Im großen stellt man Methylanilin durch 8—9-stdg. Erhitzen von 55 Tln. salzsaurem Anilin mit 16 Tln. Methylalkohol im Autoklaven auf 180° her; das erhaltene Produkt enthält neben Methylanilin auch Anilin und Dimethylanilin (U., Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1 [Berlin-Wien 1914], S. 443; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* 10, 598).

Trennung von Anilin, Monomethylanilin und Dimethylanilin.

Man versetzt das Gemisch der 3 Amine so lange mit verd. Schwefelsäure, als noch krystallinisches Anilinsulfat ausfällt; dieses wird von Zeit zu Zeit abfiltriert und abgepreßt. Das

Filtrat wird nun mit Alkali versetzt und das Gemisch von Mono- und Dimethylanilin mit Acetylchlorid behandelt. Das Reaktionsprodukt gießt man in heißes Wasser. Nach dem Erkalten filtriert man das N-Methyl-acetanilid ab, entzieht dem Filtrat durch Ausäthern eine weitere Menge dieser Verbindung und zerlegt sie durch Kochen mit starker Salzsäure (HOFMANN, *B.* 7, 524; 10, 599). — Enthält das Gemisch von Monomethylanilin und Dimethylanilin nur wenig von dem ersteren Amin, so behandelt man es zweckmäßig mit Essigsäureanhydrid und trennt das unveränderte Dimethylanilin durch wiederholte Destillation von dem höhersiedenden N-Methyl-acetanilid (HO., *B.* 10, 592). — Man versetzt die nicht zu konzentrierte salzsaure Lösung von Anilin, Mono- und Dimethylanilin bei guter Abkühlung mit Natriumnitrit. Das Monomethylanilin fällt als N-Nitroso-N-methyl-anilin ölig nieder, während Benzoldiazoniumchlorid (aus Anilin) und salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin (aus Dimethylanilin) in Lösung bleiben. Das N-Nitroso-N-methyl-anilin wird mit Äther ausgezogen und durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder Essigsäure und Eisen wieder in Methylanilin übergeführt (NOELTING, BOASSON, *B.* 10, 795; vgl. E. FISCHER, *B.* 6, 1641). Anilin, Mono- und Dimethylanilin lassen sich auch durch Behandeln des Gemisches mit der äquivalenten Menge p-Toluolsulfochlorid und verd. Natronlauge trennen. Das unangegriffene Dimethylanilin bläst man mit Wasserdampf ab. Den Rückstand zieht man mit Natronlauge aus und verseift das darin unlösliche p-Toluolsulfonsäure-methylanilid durch Eintragen in das gleiche Gewicht konz. Schwefelsäure, kurzes Erwärmen auf 100° und Eingießen in Wasser. Durch Zusatz von Kalkmilch wird das Monomethylanilin abgeschieden und mit Dampf abgeblasen (ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1 [Berlin-Wien 1914], S. 443). — Isolierung von Methylanilin aus einem Gemisch mit Anilin durch Fällung des letzteren mit einer gerade ausreichenden Menge Metaphosphorsäure in äther. Lösung: SCHLÖMANN, *B.* 26, 1024. Bestimmung von Monomethylanilin neben Anilin und Dimethylanilin s. S. 140.

Physikalische Eigenschaften.

Methylanilin ist flüssig. Erstarrt unterhalb —80° zu einer glasartigen Masse (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). Kp_{754}: 192° (STAEDEL, REINHARDT, *B.* 16, 29); Kp_{760}: 193,5° (korr.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1111), 193,8° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 28, 606), 194,36° (LUGININ, *A. Ch.* [7] 27, 116), 195,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 69, 1207, 1248); Kp_{300}: 179°; Kp_{250}: 156°; Kp_{100}: 129,8°; Kp_{50}: 112,5°; Kp_{25}: 97,2°; Kp_{10}: 79,2° (KA.) D_4^4: 0,9993; D_{15}^{15}: 0,9912; D_{25}^{25}: 0,9854 (PER., *Soc.* 69, 1207); D^{15}: 0,976 (HOFMANN, *B.* 7, 526); $D_4^{19,0}$: 0,9879; $D_4^{31,0}$: 0,9775; $D_4^{52,3}$: 0,9602; $D_4^{69,2}$: 0,9463 (FALK, *Am. Soc.* 31, 811). D_4^{20}: 0,98912 (KA.); $D_4^{21,3}$: 0,9851 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216). Unlöslich in Wasser (VIGNON, *Bl.* [2] 50, 155). Wärmetönung beim Lösen von Methylanilin in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] 3, 1024. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* 30, 542. $n_\alpha^{16,6}$: 1,56618; $n_D^{16,6}$: 1,57292; $n_\beta^{16,6}$: 1,59123 (FALK, *Am. Soc.* 31, 810). $n_\alpha^{21,2}$: 1,56348; $n_D^{21,3}$: 1,57021; $n_\gamma^{21,2}$: 1,60322 (BRÜHL). Veränderung der Brechungsindices mit der Temperatur: FALK. Dispersion: KA. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* 87, 1342. Oberflächenspannung und Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* 130, 328. Verdampfungswärme: LUGININ, *A. ch.* [7] 27, 123; RI., MA. Bildungswärme: PETIT, *C. r.* 107, 268; *Bl.* [2] 50, 686. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 973,8 Kal., bei konst. Druck: 974,8 Kal. (PETIT, *A. ch.* [6] 18, 156). Spezifische Wärme: LUGININ, *A. ch.* [7] 27, 110. Magnetische Rotation: PER., *Soc.* 69, 1244. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3; MATHEWS, *C.* 1906 I, 224. Hydrolyse des Hydrochlorids als Maß der Affinität: WALKER, ASTON, *Soc.* 67, 582. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $2,5 \times 10^{-10}$ (berechnet aus dem colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* 93, 2125). Wärmetönung bei der Neutralisation durch Säuren: VIGNON, *Bl.* [2] 50, 156.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Methylanilin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 780. Die Dämpfe des Methylanilins zeigen unter dem Einfluß von Teslaströmen bei atmosphärischem Druck blaue Luminescenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* 26, 723; *B.* 33, 1730).

Methylanilin liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Nitrobenzol, Azobenzol und Azoxybenzol, bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol, Formaldehyd, N.N'-Methylen-bis-phenylhydroxylamin (Syst. No. 1932), N.N'-Diphenyl-N-oxy-formamidin $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1932) und Formylphenylhydroxylamin (?) $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CHO$ (Syst. No. 1932) (BAMBERGER, VUK, *B.* 35, 703). Wird Methylanilin mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 160—180° geleitet, so entsteht (nicht besonders glatt) Methyl-cyclohexyl-amin (S. 6) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 136, 1258).

Bei der Einw. von Chlor auf salzsaures Methylanilin in Benzol entsteht 2.4.6-Trichlormethylanilin (Syst. No. 1670) (HENTSCHEL, *B.* 30, 2647; Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P.

180204; *C.* **1907** I, 682); die gleiche Verbindung entsteht bei der Einw. von reichlich 1 Mol.-Gew. Chlorstickstoff auf 1 Mol.-Gew. salzsaures Methylanilin in Benzol (HEN.). Methylanilin wird durch 1 Mol.-Gew. N-Chlor-N-acetyl-2.4-dichlor-anilin in Chloroform in o-Chlor-methylanilin und (zum weitaus größeren Teil) in p-Chlor-methylanilin übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465). 21,4 g (1 Mol.-Gew.) Methylanilin, gelöst in 60 ccm Eisessig, liefern beim allmählichen Versetzen mit 32 g Brom (1 Mol.-Gew.), gelöst in 10 ccm Eisessig, unter Kühlen p-Brom- und 2.4-Dibrom-methylanilin (Syst. No. 1670); löst man die gleiche Menge Methylanilin in 100 ccm Eisessig, versetzt sie allmählich mit 64 g Brom und gibt hierauf vorsichtig Wasser hinzu, so wird 2.4-Dibrom-methylanilin in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten; wird die Menge des Broms auf 96 g erhöht, so entsteht bei vorsichtigem Wasserzusatz 2.4.6-Tribrom-methylanilin; durch viel überschüssiges Brom wird das Perbromid $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CH_3 + HBr + Br_2$ gebildet (FRIES, *A.* **346**, 173, 175, 178). Versetzt man Methylanilin, gelöst in verd. Salzsäure, mit Kaliumnitritlösung, so entsteht Methylphenylnitrosamin (Syst. No. 1666) (HEPP, *B.* **10**, 329). Bei längerem Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 + roher Salpetersäure) in die stark gekühlte wäßr. Suspension von Methylanilin geht das sich zunächst bildende Methylphenylnitrosamin in Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (Syst. No. 1671) über (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2528). Läßt man Methylanilin in alkoh. Salzsäure mit einer konz. Lösung von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ stehen, so bilden sich p-Nitroso-methylanilin (Bd. VII, S. 626) und als Hauptprodukt Methyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2993; KALLE & Co., D.R.P. 40379; *Frdl.* **1**, 340). Leitet man NOCl in die äther. Lösung von Methylanilin, so bildet sich Methylphenylnitrosamin (TILDEN, MILLAR, *Chem. N.* **69**, 201). Reines N_2O_4 gibt mit Methylanilin in eisgekühlter absolut-äther. Lösung Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2529). Bei der Nitrierung von 50 g Methylanilin, gelöst in 1000 g konz. Schwefelsäure, mit 55 g Salpetersäure (D: 1,36) in 150 g konz. Schwefelsäure bei höchstens +5° bilden sich m- und p-Nitro-methylanilin (RHODE, *Z. El. Ch.* **7**, 330; *C.* **1901** I, 105; vgl. TINGLE, BLANCK, *Am.* **36**, 610). Methylanilin liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin (Syst. No. 1671) (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 110). Behandelt man Methylanilin bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur erst mit rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydrid und derauf mit rauchender Schwefelsäure von 75% Anhydrid, so entstehen Methylanilin-m-sulfonsäure und Methylanilin-p-sulfonsäure; letztere entsteht ausschließlich, wenn man bei der Sulfurierung die Temperatur von 150° überschreitet (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 410; BOHN, Privatmitteilung). Läßt man zu der Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylanilin in dem mehrfachen Vol. Chloroform 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure tropfen, so entsteht Methyl-phenyl-sulfamidsäure (Syst. No. 1665) (TRAUBE, *B.* **24**, 360, 362). Methylanilin zerfällt bei gelindem Erwärmen im trocknen Chlorwasserstoffstrom in salzsaures Anilin und Methylchlorid (LAUTH, *C. r.* **76**, 1210). Salzsaures Methylanilin läßt sich auf 220—230° ohne Veränderung erhitzen, geht aber bei 335° in p-Toluidin über (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 720). Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 853, 870. Methylanilin liefert beim Kochen mit Schwefel Benzthiazol (Syst. No. 4195) und N-Methyl-benzthiazolthion $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{S}>CS$ (Syst. No. 4278) (MÖHLAU, KROHN, *B.* **21**, 66; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362). Läßt man 2 Mol.-Gew. Methylanilin zu etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_3 unter Abhaltung von Feuchtigkeit tropfen, so bildet sich Phosphorigsäure-dichlorid-methylanilid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot PCl_2$ (Syst. No. 1667) neben salzsaurem Methylanilin (MICHAELIS, *A.* **326**, 220). Bei der Einw. von PCl_3 auf Methylanilin in Gegenwart von Benzol entsteht zunächst salzsaures Methylanilin; erhitzt man dann nach Verdampfen des Verdünnungsmittels bis zum Siedepunkt, so entstehen CH_3Cl, PH_3, freier Phosphor, Phosphorsäure-chlorid-tetranilid $(C_6H_5 \cdot NH)_4PCl$ (Syst. No. 1667), Phosphorsäure-trianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_3PO$ und wenig Diphenylamin (LEMOULT, *C. r.* **139**, 979). Beim Kochen von Methylanilin mit PCl_5 bilden sich unter Entwicklung von CH_3Cl Phosphorsäure-chlorid-tetranilid, Phosphorsäure-trianilid und Spuren von Diphenylamin (LE., *C. r.* **139**, 979). Läßt man 3 Mol.-Gew. $POCl_3$ unter Kühlung zu 2 Mol.-Gew. Methylanilin tropfen und erhitzt dann, solange noch Salzsäure entweicht, auf 150°, so entsteht Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot POCl_2$ (Syst. No. 1667) (MI., *A.* **326**, 253). Aus 6 Mol.-Gew. Methylanilin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ erhält man beim Erhitzen im Druckrohr auf 180° Phosphorsäure-tris-methylanilid (MI., *A.* **326**, 256). Läßt man auf 2 Mol.-Gew. Methylanilin 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ einwirken, so entsteht Thiophosphorsäure-dichlorid-methylanilid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot PSCl_2$ (Syst. No. 1667) (MI., *A.* **326**, 257). Überführung von Methylanilin in ein Natriumderivat durch Einw. von metallischem Natrium und Ätzkali bei 200°: Basler Chem. Fabr., D.R.P. 205493; *C.* **1909** I, 607. — Läßt man Methylanilin und Quecksilberacetat in alkoh. Lösung aufeinander einwirken, so erhält man p-Methylaminophenylquecksilberacetat $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (PESCI, *G.* **22** II, 33; *R. A. L.* [5] **1** I, 432; *Z. a. Ch.* **15**, 216; vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2037). Methylanilin liefert mit Äthyljodid Methyl-äthyl-anilin (CLAUS, HOWITZ, *B.* **17**, 1325).

Bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Methylanilin auf 100° entstehen 1.4-Diphenyl-piperazin (Syst. No. 3460) und Dimethylanilin (Dunlop, Jones, *Soc.* **85**, 416; vgl. Bischoff, *B.* **31**, 3256); dagegen liefert 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid mit 5 Mol.-Gew. Methylanilin bei 100° N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (Syst. No. 1662) (Du., Jo.; vgl. Fröhlich, *B.* **40**, 763). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Pentamethylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Methylanilin auf dem Wasserbade entstehen Methylphenyl-piperidiniumbromid (Syst. No. 3038) und etwas N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin (Syst. No. 1662) (v. Braun, *B.* **41**, 2161). Methylanilin gibt bei 12-stdg. Stehen mit Nitrosobenzol in Eisessig Azobenzol, Azoxybenzol und ein zähflüssiges, öliges Produkt (Bamberger, Vuk, *B.* **35**, 713). Methylanilin gibt mit 1.3.5 Trinitro-benzol ein Additionsprodukt, das in dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 81—82° krystallisiert (Hibbert, Sudborough, *Soc.* **83**, 1341). Bei gelindem Erwärmen von Methylanilin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol entsteht 2.4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1671) (Reitzenstein, *J. pr.* [2] **68**, 255).

Methylanilin liefert mit Äthylenchlorhydrin bei 100° Methyl-[β-oxy-äthyl]-anilin (Syst. No. 1602) (Laun, *B.* **17**, 676). Wird Methylanilin in Gegenwart von etwas salzsaurem Methylanilin mit Benzhydrol erwärmt, das entstandene, nicht näher beschriebene 4-Methylamino-triphenylmethan mit Essigsäureanhydrid acetyliert, die Acetylverbindung mit Braunstein in mit etwas verd. Schwefelsäure versetzter Eisessiglösung oxydiert und dann durch Kochen mit 30%iger Schwefelsäure verseift, so entsteht 4-Methylamino-triphenylcarbinol (Syst. No. 1865) (Baeyer, Villiger, *B.* **37**, 2858). Methylanilin (2 Mol.-Gew.) geht durch Einw. von wäßr. Formaldehyd (1 Mol.-Gew.) in Methylen-bis-methylanilin (Syst. No. 1604) über (Fröhlich, *B.* **40**, 762); die Reaktion wird durch Zusatz von etwas Alkali beschleunigt (v. Braun, *B.* **41**, 2147). Versetzt man eine abgekühlte Lösung von Methylanilin in wenig überschüssiger verd. Salzsäure mit der äquimolekularen Menge 40%iger wäßr. Formaldehydlösung und läßt mehrere Stunden stehen, so erhält man das salzsaure Salz des Anhydro-[4-methylamino-benzylalkohols] $C_{16}H_{18}N_2$ + 2 HCl (Syst. No. 1855) (Friedländer, *M.* **23**, 987; vgl. Goldschmidt, *Ch. Z.* **24**, 284; **26**, 967). Erwärmt man eine Mischung von 2 Mol.-Gew. Methylanilin, 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 1 Mol.-Gew. HCl enthaltende, nicht zu konzentrierte wäßr. Salzsäure 10 Stdn. auf 100°, macht alkalisch, bläst Wasserdampf hindurch und fraktioniert den Rückstand im Vakuum, so erhält man Bis-[4-methylamino-phenyl]-methan (Syst. No. 1787) und ein amorphes polymeres Kondensationsprodukt des Methylanilins mit Formaldehyd (v. Braun, *B.* **41**, 2148; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 68011; *Frdl.* **3**, 92). Methylanilin liefert beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Formaldehyddisulfitlösung die Verbindung $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2(SO_3H)$ (Syst. No. 1604) (Knoevenagel, D. R. P. 153193; *C.* **1904** II, 575; Bucherer, *B.* **37**, 2825; Bu., Schwalbe, *B.* **38**, 2809). Aus 1 Mol.-Gew. Methylanilin und 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat bildet sich Trichlormethyl-[4-methylamino-phenyl]-carbinol $Cl_3C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ (Syst. No. 1855) (Boessneck, *B.* **21**, 782). Werden 10,7 g Methylanilin in 15 ccm Ameisensäure gelöst und etwa 2 Stunden mit 10 g Isovaleraldehyd auf 110° erwärmt, so entsteht Methylisoamylanilin (Syst. No. 1601) (Wallach, *A.* **343**, 70). Methylanilin liefert beim gelinden Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) N-Methyl-N-phenacyl-anilin (Syst. No. 1873) (Staedel, Siegermann, *B.* **14**, 985; Culmann, *B.* **21**, 2595), während bei Siedehitze 2-Phenyl-indol und wahrscheinlich 1-Methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) gebildet werden (Culmann, *B.* **21**, 2595). Bei der Einw. von Methylanilin auf Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) in Gegenwart von konz. Salzsäure bildet sich Cinnamalanilin-chlormethylat (Syst. No. 1604) (Zincke, Würker, *A.* **338**, 133 Anm.). Methylanilin liefert beim Erwärmen mit dem Dinatriumsalz der Glyoxal-di-schwefligsäure (Bd. I, S. 760) in verd. alkoh. Lösung N-methyl-oxindolschwefligsaures Natrium $C_6H_4{<}{CH \atop N(CH_3)}{>}C \cdot O \cdot SO_2Na$ (Syst. No. 3113) und N-Methyl-N-phenyl-glycin $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1646) (Hinsberg, Rosenzweig, *B.* **27**) 3256, 3258; Hinsberg, *B.* **41**, 1368). Wird in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur von Chlormalondialdehyd (Bd. I, S. 765) in α-Chlor-β-methylanilino-acrolein (Syst. No. 1604, umgewandelt (Dieckmann, Platz, *B.* **37**, 4645). Beim Versetzen einer konz. Lösung von salzsaurem Methylanilin mit der Natriumverbindung des Chlorglutacondialdehyds (Bd. I, S. 803) wird 2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH{:}CCl \cdot CH{:}CH \cdot CHO$ (Syst. No. 1604) gebildet (Ince, *B.* **23**, 1481; vgl. Dieckmann, *B.* **35**, 3205; Zincke, *A.* **339**, 198; Baumgarten, *B.* **58** [1925], 2019).

Zur Umsetzung zwischen Methylanilin und den Estern und Bromiden der in α-Stellung bromierten Säuren vgl. Bischoff, *B.* **30**, 3174; **31**, 3026. Beim 6-stdg. Erhitzen von 3 g Methylanilin mit 1,5 g Formamid und 3,6 g Eisessig erhält man N-Methyl-formanilid (Syst. No. 1607) (Hirst, Cohen, *Soc.* **67**, 830). Übergießt man salzsauren Formiminoäthyläther (Bd. II, S. 28) mit einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylanilin, läßt 8 Tage stehen und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so bildet sich N-Methyl-formanilid (Syst. No. 1607)

(PINNER, *B.* 19, 1652). Dieses entsteht auch aus Methylanilin und Ameisenessigsäureanhydrid (BÉHAL, *A. ch.* [7] 20, 428; D.R.P. 115334; *C.* 1900 II, 1141). Beim Zusammenbringen von Methylanilin mit Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* 42, 3482), mit Acetylchlorid (HEPP, *B.* 10, 329) oder mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* 31, 662) entsteht N-Methyl-acetanilid (Syst. No. 1607). Methylanilin wird durch Erhitzen mit Chloressigsäure in N-Methyl-N-phenyl-glycin umgewandelt (WARUNIS, SACHS, *B.* 37, 2637). Versetzt man Methylanilin in Äther mit Chloracetylchlorid (BISCHOFF, PESSIS, *B.* 34, 2125) unter Kühlung (KUHARA, CHIKASHIGÉ, *Am.* 27, 6), so entsteht Chloressigsäure-methylanilid (Syst. No. 1607). Methylanilin liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid N-Methyl-benzanilid (Syst. No. 1610) (HEPP, *B.* 10, 329). Wird Methylanilin mit Benzoylnitrat (Bd. IX, S. 181) in Petroläther unter Kühlung behandelt, so bilden sich Benzoesäure und Methyl-phenyl-nitramin $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ (Syst. No. 1666) (FRANCIS, *Soc.* 89, 3; BUTLER, *B.* 39, 3804). Wird das aus Methylanilin mit einer konz. alkoh. Oxalsäurelösung abgeschiedene Reaktionsprodukt bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 160—180° erhitzt (NORTON, LIVERMORE, *B.* 20, 2273), so entsteht N-Methyl-formanilid (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* 39, 3978 Anm. 1; FIGEE, *R.* 34 [1915], 308). Methylanilin gibt mit Oxalsäure-diphenylester (Bd. VI, S. 155) bei 200° neben anderen Produkten Oxalsäure-bis-methylanilid (Syst. No. 1618) (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* 39, 3978; vgl. STOLLÉ, LUTHER, *J. pr.* [2] 90 [1914], 275). Beim Eintröpfeln von Chlorameisensäureäthylester in eine äther. Lösung von Methylanilin entsteht Methylphenylcarbamidsäure-äthylester (Syst. No. 1639) (GEBHARDT, *B.* 17, 3042). Sättigt man eine Lösung von Methylanilin in Benzol unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Phosgen, so bildet sich Methylphenylcarbamidsäure-chlorid (Syst. No. 1639) (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1165). Salzsaures Methylanilin liefert mit überschüssigem Kaliumcyanat in Wasser N-Methyl-N-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1639) (GEBHARDT, *B.* 17, 2094). Methylanilin liefert in äther. Lösung mit Bromcyan Methyl-phenyl-cyanamid (Syst. No. 1639) (WALLACH, *B.* 32, 1873; SCHOLL, NÖRR, *B.* 33, 1552). Schüttelt man die wäßr. Lösung des salzsauren Methylanilins mit in Chloroform gelöstem Thiophosgen, so entsteht Methylphenylthiocarbamidsäure-chlorid (Syst. No. 1639) (BILLETER, *B.* 20, 1629). Behandelt man Methylanilin mit Acetyl-isothiocyanat (Bd. III, S. 173) in Benzol, so erhält man N-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (Syst. No. 1639) (DORAN, DIXON, *Soc.* 87, 339). Läßt man auf Methylanilin in Gegenwart von alkoh. (DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 808) oder konz. wäßr. (HELLER, MICHEL, *J. pr.* [2] 87, 286) Ammoniak CS_2 einwirken, so entsteht das Ammoniumsalz der Methylphenyldithiocarbamidsäure (Syst. No. 1639). Läßt man auf 2 Mol.-Gew. Methylanilin 1 Mol.-Gew. CS_2 in Alkohol einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Jod oder einem anderen Oxydationsmittel, so erhält man N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid $[C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot S—]_2$ (Syst. No. 1639) (v. BRAUN, *B.* 35, 819). Erhitzt man Methylanilin mit Glykolsäurenitril (Formaldehyd-cyanhydrin) (Bd. III, S. 242) und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100°, so wird Methylanilino-essigsäurenitril (Syst. No. 1646) gebildet (WARUNIS, SACHS, *B.* 37, 2636). Methylanilin liefert beim Erhitzen mit Milchsäure, Milchsäureäthylester, Lactylmilchsäure (Bd. III, S. 282) oder dem Lactid $\begin{array}{c}CO\cdot O\cdot CH\cdot CH_3\\ |\qquad\quad |\\ CH_3\cdot CH\cdot O\cdot CO\end{array}$ (Syst. No. 2759) auf 180° Milchsäure-methylanilid (Syst. No. 1647) (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D.R.P. 70250; *Frdl.* 3, 912; BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 94).

Methylanilin liefert in Wasser mit Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Kalilauge Benzolsulfonsäure-methylanilid (Syst. No. 1665) (OTTO, *J. pr.* [2] 47, 369).

Wird Methylanilin 36 Stdn. mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Gefäß auf 280° erhitzt, so entsteht eine flüssige Verbindung, die bei einem Druck von 528 mm bei 270° siedet (GIRARD, VOGT, *C. r.* 73, 629; *Z.* 1871, 468; vgl. BARDY, *C. r.* 73, 751; *Z.* 1871, 469). Methylanilin liefert mit Phenylisocyanat N-Methyl-carbanilid (Syst. No. 1639) (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). Wird Methylanilin mit N-[p-Dimethylaminobenzyl]-p-toluidin $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 1778) in saurer Lösung gekocht, so entstehen 4-Methylamino-4'-dimethylamino-diphenylmethan, p-Toluidin und ein Kondensationsprodukt komplizierter Zusammensetzung (v. BRAUN, *B.* 41, 2155).

Methylanilin reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von K_2CO_3 unter Bildung von N-Methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (VIGNON, SIMONET, *C. r.* 140, 1038; *Bl.* [3] 33, 656). Bei der Einw. von diazotiertem 4-Nitro-anilin auf Methylanilin in Gegenwart von Natriumacetat entsteht das Nitro-methyl-diazoaminobenzol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (NOELTING, BINDER, *B.* 20, 3017; BAMBERGER, *B.* 29, 844; vgl. BA., MEIMBERG, *B.* 29, 1887; WITT, KOPETSCHNI, *B.* 45 [1912], 1143).

Methylanilin läßt sich durch Behandlung mit CH_3I, Mg und CO_2 in Äther in der Kälte in 4-Methylamino- und 4-Dimethylamino-benzoesäure überführen, daneben bilden sich anscheinend geringe Mengen N-methylierter Anthranilsäure (HOUBEN, *B.* 37, 3979; H., SCHOTTMÜLLER, *B.* 42, 3735, 3736, 3739; H., FREUND, *B.* 42, 4821).

Methylanilin liefert mit Furfurol in Alkohol in Gegenwart von HCl die Verbindung $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:N(Cl)(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1662) (SCHIFF, *A.* **238**, 354; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824). Aus Methylanilin, Pyridin und Bromcyan in äther. Lösung bildet sich das Brommethylat des 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anils (Syst. No. 1662) (KÖNIG, D.R.P. 155782; *Frdl.* 7, 331; *J. pr.* [2] **68**, 134; **70**, 20, 55). Das analoge Chlormethylat bildet sich beim Erwärmen von Methylanilin mit N-[2.4-Dinitrophenyl]-pyridiniumchlorid $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(Cl)C_5H_5$ (Syst. No. 3051) in Alkohol auf dem Wasserbade (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 121; vgl. Kö.).

Analytisches.

Reines Methylanilin zeigt mit Chlorkalk keine Farbenreaktion (HOFMANN, *B.* **7**, 526).

Nachweis und Trennung des Monomethylanilins von Dimethylanilin durch Krystallisation der Platinchloriddoppelsalze: EMDE, *Ar.* **247**, 79.

Zur Bestimmung von Monomethylanilin neben Anilin und Dimethylanilin dient folgendes Verfahren. a) Bestimmung des Anilins. Man löst 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Anderseits bereitet man eine titrierte Lösung von R-Salz [Salz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)], welche davon in 1 l eine mit ungefähr 10 g Naphthol äquivalente Menge enthält. Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotierung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man Anilin allein hätte, und gießt nach und nach in eine abgemessene, mit einem Überschuß von Natriumcarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtriert und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Überschuß des anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nötig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **22**, 1004; *Fr.* **28**, 214). b) Bestimmung des Monomethylanilins. Man versetzt 1 g des Gemisches aus Anilin, Monomethylanilin und Dimethylanilin rasch mit 2 g Essigsäureanhydrid, läßt 1/2 Stde. stehen, gießt dann 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt 3/4 Stdn. auf dem Wasserbade. Die nicht zur Bildung von Acetanilid und N-Methyl-acetanilid verbrauchte Essigsäure wird mit n-Alkalilauge (Phenolphthalein als Indicator) titriert. Die Menge der in Reaktion getretenen Essigsäure wird um die von dem (bereits bestimmten) Anilin verbrauchte verringert und läßt alsdann den Gehalt an Methylanilin errechnen (RE., DE LA H., *B.* **22**, 1005; *Fr.* **28**, 214; **30**, 629). GIRAUD (*Bl.* [3] **2**, 143) empfiehlt, nicht Essigsäureanhydrid als solches anzuwenden, sondern eine Lösung desselben in dem 10-fachen Volumen Dimethylanilin. c) Bestimmung des Dimethylanilins. Der Gehalt des Gemisches an Dimethylanilin ergibt sich aus der Differenz (RE., DE LA H., *B.* **22**, 1005).

Additionelle Verbindungen und Salze.

Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol $C_7H_9N + C_8H_7O_6N_3$. Rote Prismen (aus Aceton). F: 44° (SCHULTZ, *B.* **42**, 2635).

$C_7H_9N + HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in absol.-äther. (SCHOLL, ESCALES, *B.* **30**, 3134) oder benzolische (MENSCHUTKIN, Ж. **30**, 252; *C.* **1888 II**, 479) Lösungen von Methylanilin. Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Äther). F: 121—122° (M.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (SCH., E.). — $C_7H_9N + HBr$. *B.* Aus Methylanilin und Bromwasserstoffsäure in Benzol (M., Ж. **30**, 257; *C.* **1888 II**, 479). Bei Einw. von Bromcyan auf Methylanilin in Äther, neben Methyl-phenyl-cyanamid (Syst. No. 1639) (WALLACH, *B.* **32**, 1873; SCH., NÖRR, *B.* **33**, 1553). Hygroskopische Nadeln (SCH., NÖRR). An der Luft nicht zerfließliche Krystalle (M.). F: 98° (M.), 98—99° (BISCHOFF, **30**, 3174). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (SCH., NÖRR). — $C_7H_9N + HI$. *B.* Durch Einleiten von trockner Jodwasserstoffsäure in trocknes Methylanilin (M., Ж. *B.* **30**, 258; *C.* **1888 II**, 479). Nicht zerfließliche Krystalle. F: 124°. Unlöslich in Benzol. — Neutrales Oxalat $2C_7H_9N + C_2H_2O_4$. F: 113° (ANSELMINO, *C.* **1904 I**, 505). — Saures Tartrat. Krystalle. F: 92° (Zers.) (MINGUIN, WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 980). — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt gegen 134°; löslich in Benzol bei 20,5° zu 0,16% (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1024).

$C_7H_9N + 2CuSO_4 + 4CuO$. *B.* Beim Schütteln von Methylanilin mit wäßr. Kupfersulfatlösung (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* **8**, 514). Hellgrüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9N + HBr + CdBr_2$. Rhombisch bipyramidal (HJORTDAHL, *J.* **1882**, 522; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 191). — $2C_7H_9N + 2HBr + SnBr_4$. Krystalle (H.). — $2C_7H_9N + PdCl_2$. Goldgelbe, mikroskopische Nadeln (GUTBIER, KRELL, *B.* **38**, 3872). — $2C_7H_9N + 2HCl + PdCl_2$. Braune Nadeln (aus verd. Salzsäure oder verd. Alkohol) (G., K.). — $2C_7H_9N + PdBr_2$. Gelbrote Blättchen (G., K.). — $2C_7H_9N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Nadeln und Blättchen (GU.). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt bei 199° (Zers.) (EMDE, *Ar.* **247**, 78).

Dimethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$.

Bildung.

Dimethylanilin entsteht durch 5—6-tägiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Brombenzol oder Jodbenzol und 2—3 Mol.-Gew. Dimethylamin im Einschlußrohr bei 250—260° (MENSCHUTKIN, Ж. **80**, 245; *C.* **1888** II, 478; vgl. LELLMANN, JUST, *B.* **24**, 2105). Dnrch 84-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Dimethylamin bei 250° (MEN., Ж. **80**, 249; *C.* **1888** II, 478). Neben reichlichen Mengeu von Monomethylanilin bei längerem Erhitzen von 40 Tln. salzsaurem Anilin, 60 Tln. Anilin und 35 Tln. Methylalkohol auf 235° bis 240° (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 598; vgl. POIRRIER, CHAPPAT, *Bl.* [2] **8**, 503; *J.* **1868**, 903; KRAEMER, GRODZKY, *B.* **18**, 1006). Bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Anilin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol anf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem Anilin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29). Weitere Bildungen aus Anilin s. im Artikel Methylanilin, S. 135. Dimethylanilin entsteht beim Behandeln des salzsauren Dimethylanilinoxyds (S. 157) mit Zinn oder Zinkstanb in salzsaurer Lösung in der Kälte oder beim Erwärmen von Dimethylanilinoxyd mit Schwefelammonium (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 345, 351). Es bildet sich ferner (neben anderen Produkten) aus Dimethylanilinoxyd: durch Erhitzen (BAM., LEYDEN, *B.* **84**, 12), durch Einleiten von SO_2 in die wäßr. Lösung bei 0°, durch Behandeln mit Methyljodid + absolutem Alkohol, durch Einw. von Formaldehyd in wäßr.-mineralsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BAM., TSCH., *B.* **32**, 1882). Beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumhydroxyd (LAUTH, *Bl.* [2] **7**, 448). Aus Trimethylphenylammoniumjodid (S. 159) beim Destillieren im Chlorwasserstoffstrome (MERRILL, *J. pr.* [2] **17**, 286) oder bei anhaltendem Kochen mit konz. Kalilauge (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* **14**, 621).

Darstellung im großen.

Man erhitzt 80 kg Anilin, 78 kg möglichst acetonfreien (vgl. KRÄMER, GRODZKY, *B.* **13**, 1005) Methylalkohol nnd 8 kg Schwefelsäure (66° Bé) in einem Autoklaven 9—10 Stdn. auf 230—235°, wobei der Druck auf 28—30 Atm. steigt; man neutralisiert nach dem Abkühlen und Abblasen der Dämpfe den Autoklaveninhalt mit Natronlauge und bläst das gebildete Dimethylanilin mit Dampf ab (WALTER, *Ch. Z.* **84** [1910], 641, 667).

Reinigung.

Käufliches Dimethylanilin reinigt man durch wiederholtes Ausfrieren und Absaugen der flüssigen Anteile (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* **224**, 347 Anm.) oder durch Verwandlung in das jodwasserstoffsaure Salz und Abscheidung daraus (MENSCHUTKIN, Ж. **30**, 254; *C.* **1898** II, 479).

Physikalische Eigenschaften.

F: +2,5° (MENSCHUTKIN, Ж. **80**, 246, 256; *C.* **1888** II, 479). Erstarrungspunkt: +1,96° (AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 51). $Kp_{767,6}$: 195° (SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 383); Kp_{761}: 192,5° (MEN., Ж. **30**, 256; *C.* **1898** II, 479); Kp_{760}: 193° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **88**, 1207), 193,1° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **28**, 606), 192,68° (LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 117); $Kp_{738,4}$: 192,6—192,7° (BRÜHL, *A.* **235**, 14); Kp_{714}: 190,3—190,4° (GUYE, MALLET, *C.* **1802** I, 1315); Kp_{500}: 177,4°; Kp_{250}: 153,4°; Kp_{100}: 125,7°; Kp_{50}: 108,2°; Kp_{25}: 92,3°; Kp_{10}: 73,1° (KAHL.). Siedepunkte nnter verschiedenen Drucken s. auch KURBATOW, Ж. **85**, 330; *C.* **1808** II, 324. D_4^4: 0,9703; D_{15}^{15}: 0,9621; D_{25}^{25}: 0,9559; D_{50}^{50}: 0,9440; D_{100}^{100}: 0,9289 (PERKIN, *Soc.* **88**, 1207); D_{18}^{18}: 0,9580 (MEN., Ж. **30**, 256); D_4^{20}: 0,9555 (RICHARDS, MATHEWS, *Am. Soc.* **80**, 10), 0,9575 (BRÜHL, *A.* **235**, 14; *Ph. Ch.* **18**, 218); $D_4^{21,3}$: 0,9551; $D_4^{34,9}$: 0,9429; $D_4^{41,1}$: 0,9371; $D_4^{51,4}$: 0,9289 (FALK, *Am. Soc.* **31**, 91, 92); $D^{21,5}$: 0,9549 (GUYE, MAL., *C* **1902** I, 1315). Wärmetönung beim Lösen von Dimethylanilin in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1024. Schmelzpunkte der Gemische aus Dimethylanilin und Phenol: KREMANN, *M.* **27**, 105. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 58,02 (AM., RIM., *G.* **27** I, 68). Molekulare Siedepunktserhöhung: 48,4 (KAUFLER, KARRER, *B.* **40**, 3265). Kryoskopisches Verhalten des Dimethylanilins in Anilinlösung: AM., RIM., *G.* **27** I, 42. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol und in absol. Alkohol: ODDO, *G.* **82** II, 128, 129. n_α^5: 1,55828; n_D^5: 1,56489; n_β^5: 1,58369 (PER., *Soc.* **81**, 308; vgl. *Soc.* **88**, 1232); $n_\alpha^{18,4}$: 1,55250; $n_D^{18,4}$: 1,55914; $n_\gamma^{18,4}$: 1,59422 (FALK, *Am. Soc.* **31**, 91); n_α^{20}: 1,55203; n_D^{20}: 1,55873; n_γ^{20}: 1,59332 (BRÜHL, *A.* **235**, 14; *Ph. Ch.* **16**, 219); n_D^{21}: 1,5565 (GUYE, MAL., *C.* **1902** I, 1315). Änderung der Brechungsindices mit der Temperatnr: FALK, *Am. Soc.* **81**, 92. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1342; KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 290. Oberflächenspannnng: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **180**, 328; RENARD, GUYE, *C.* **1807** I, 1478. Oberflächenspannung nnd Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **88**, 411. Oberflächenspannung und Kompressibilität: RICH., MATH., *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Viscosität: GUYE, MAL., *C.* **1802** I, 1315. Verdampfungswärme: LUG., *A. ch.* [7] **27**, 124; RICH., MATH., *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **80**, 10. Spezifische Wärme: SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 383, 390; LUG., *A. ch.* [7] **27**, 110. Molekulare Verbrennnngswärme bei konstantem Druck: 1142,9 Cal., bei konstantem Vol.: 1141,55 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *Ph. Ch.* **8**, 355; vgl. auch MATIGNON, DELIGNY, *C. r.* **125**, 1103). Kritische Konstanten: GUYE, MAL., *C. r.* **134**, 168; *C.* **1802** I, 1315. Magnetische Rotation: PER., *Soc.* **69**,

1244, 1253. Magnetische Suseeptibilität: PASCAL, *C. r.* **149**, 343. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 133. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: 2,42 × 10^{-10} (berechnet aus dem colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2126). Zur Hydrolyse des Hydrochlorids vgl. auch BREDIG, *B.* **30**, 673 Anm. Dimethylanilin reagiert bei der Titration gegen Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Säuren: VIGNON, *Bl.* [2] **50**, 156; VI., ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1024. Dimethylanilin vermag bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol.-Gew. Bromwasserstoff zu binden (KAUF., KUNZ, *B.* **42**, 2484).

Chemisches Verhalten.

Einwirkung der Wärme und der Elektrizität. Beim Durchleiten von Dimethylanilindämpfen durch ein schwach rotglühendes Glasrohr entsteht als Hauptprodukt Benzonitril neben Benzol, Carbazol, Ammoniak, Cyanwasserstoff und anderen Produkten (NIETZKI, *B.* **10**, 474). Die Dämpfe des Dimethylanilins zeigen unter dem Einfluß von Teslaströmen bei gewöhnlichem Druck blaue Luminescenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 723; *B.* **33**, 1730).

Einwirkung anorganischer Reagenzien. Leitet man Dimethylanilin in Gegenwart von Wasserdampf über eine erhitzte Platin- oder Kupferspirale, so wird unter Abspaltung und Oxydation einer Methylgruppe Formaldehyd gebildet, der sich sofort mit 2 Molekülen Dimethylanilin zu 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) kondensiert (TRILLAT, *C. r.* **136**, 55; **137**, 188; *Bl.* [3] **29**, 875, 941). Bei der Behandlung von Dimethylanilin mit 3,2%iger Wasserstoffsuperoxydlösung entsteht Dimethylanilinoxyd (S. 156) neben wenig Nitrobenzol (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 346, 1890; BAM., LEYDEN, *B.* **34**, 16). Dimethylanilinoxyd wird auch neben sehr wenig Nitrobenzol erhalten, wenn man 50 g Dimethylanilin in 890 ccm einer schwach sauren Lösung von Sulfomonopersäure (enthaltend 7 g aktiven Sauerstoff) einträgt (BAM., RUDOLF, *B.* **35**. 1082). Über den Mechanismus dieser Reaktion vgl. BAM., RU., *B.* **39**, 4287. Viele Oxydationsmittel führen Dimethylanilin in violette Farbstoffe der Triphenylmethanreihe über; so entsteht nach BRUNNER, BRANDENBURG (*B.* **11**, 697) beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Brom und Dimethylanilin auf 110—120° ein methylviolettähnlicher Farbstoff, daneben erhält man etwas Naphthalin und Anilin. Methylviolett (Gemenge von Pentamethyl- und Hexamethyl-pararosanilin, Syst. No. 1865) entsteht durch Oxydation des Dimethylanilins mit Kaliumchlorat + Kupfersulfat oder mit Kupfernitrat + Natriumchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 357; vgl. GRAEBE, CARO, *A.* **179**, 189; E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 295; *B.* **12**. 799); ferner beim Erwärmen von Dimethylanilin mit Chloranil (Bd. VII, S. 636) (GREIFF, *B.* **12**, 1610; Höchster Farbw., D.R.P. 8251, 11811; *Frdl.* **1**, 66, 67; WICHELHAUS, *B.* **14**. 1952; **16**, 2005; **19**, 107; O. FISCHER, GERMAN, *B.* **16**, 709). Versetzt man eine Lösung von Dimethylanilin in verd. Schwefelsäure mit Braunstein bei 30—40°, so läßt sich neben den gebildeten violetten Farbstoffen Formaldehyd nachweisen (E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **11**. 2099). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit 3—4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 180—210° erhält man in geringer Menge (vgl. ROSENTHAL, D.R.P. 127179, 127180; *Frdl.* **6**, 94, 95; *C.* **1902** I, 83) N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin (Syst. No. 1786) (MICHLER, PATTINSON, *B.* **14**, 2161). In besserer Ausbeute (vgl. Ro., D.R.P. 127179, 127180) wird N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin erhalten, wenn man Dimethylanilin mit PbO_2 in Gegenwart verd. Schwefelsäure (MICH., PATT., *B.* **14**, 2163; **17**, 115) oder Essigsäure (LAUTH, *Bl.* [3] **5**, 58) oxydiert, oder wenn man die Oxydation mit konz. Schwefelsäure bei 180—220° bei Gegenwart von Quecksilber oder seinen Salzen (Ro., D.R.P. 127180) oder in Gegenwart von Benzaldehyd, Traubenzucker, Terpentinöl oder Mono- und Polynitroderivaten des Benzols, Phenols usw. vornimmt (Ro., D.R.P. 127179; vgl. ULLMANN, DIETERLE, *B.* **37**, 29). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit überschüssigem $AlCl_3$ an der Luft (GIRAUD, *Bl.* [3] **1**, 692) oder durch elektrolytische Oxydation von Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart geringer Mengen Chromsäure (LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 603) wird ebenfalls N.N.N'.N'-Tetramethylbenzidin erhalten. Bei der Behandlung von Dimethylanilin mit Kaliumpermanganat in verd. schwefelsaurer Lösung entsteht ein in Lösung orangegelb gefärbtes Oxydationsprodukt, das beim Behandeln der Lösung mit SO_2 in N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin übergeht (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **37**, 3765). Einw. von Knallquecksilber auf Dimethylanilin s. S. 146—147. Dimethylanilin reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374).

Beim Überleiten von Dimethylanilin mit Wasserstoff bei 160—180° über fein verteiltes Nickel entsteht Dimethylcyclohexylamin (S. 6) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 1258; vgl. DARZENS, *C. r.* **149**, 1003).

Bei der Einw. von Chlor auf Dimethylanilin entsteht Chlordimethylanilin (KRELL, *B.* **5**, 878), das wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren darstellt (HEINLBERG, *B.* **20**, 150); ferner bildet sich 2.4-Dichlor-dimethylanilin (Syst. No. 1670) (KR.) und 2.4.6-Trichlor-methylanilin (Syst. No. 1670) (KR.; vgl. FRIES, GLAHN, *A.* **346**, 147 Anm.). Einw. von Sulfurylchlorid auf Dimethylanilin: WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] **16**, 462. Einw. von unterchloriger Säure:

WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1638. Beim Behandeln einer zuerst mit Chlorwasserstoff, dann mit Chlor gesättigten 30%igen Lösung von Dimethylanilin in Benzol mit überschüssigem Chlorstickstoff im Dunkeln entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{13}N_2Cl_{19}$ (S. 155) (HENTSCHEL, *B.* **31**, 246; vgl. *B.* **30**, 2648). Beim Eintropfen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von Dimethylanilin in (schwach mit Wasser verdünntem) Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 187; vgl. WEBER, *B.* **8**, 715; **10**, 763) oder in Chloroform (FR., *A.* **346**, 187) erhält man p-Brom-dimethylanilin (Syst. No. 1670). Trägt man in eine mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung von Dimethylanilin in Chloroform unter starker Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom ein, so entsteht das Perbromid des bromwasserstoffsauren Dimethylanilins (S. 153) (FR., *A.* **346**, 194). Mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom liefert Dimethylanilin in Eisessig das Perbromid $2C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2 + 2HBr + 2Br$ (FR., *B.* **37**, 2341; *A.* **346**, 195), mit 2 Mol.-Gew. Brom das Perbromid $C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2 + HBr + 2Br$ (FR., *B.* **37**, 2342; *A.* **346**, 188, 196). Bei mehrtägigem Stehen von Dimethylanilin in Eisessig oder Chloroform mit der nötigen Menge Brom, rascher beim Erwärmen im Druckrohr, resultiert schließlich das Perbromid des bromwasserstoffsauren 2.4-Dibrom-dimethylanilins (FR., *A.* **346**, 199). Zur Bromierung des Dimethylanilins vgl. auch JACKSON, CLARKE, *Am.* **34**, 261; **36**, 409; FR., *A.* **346**, 129 Anm. Über die Einw. von Brom auf Dimethylanilin in der Hitze s. S. 142. Einw. von Bromcyan auf Dimethylanilin s. S. 149. Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von Dimethylanilin in CS_2 (MERZ, WEITH, *B.* **10**, 765) oder Eisessig (BAEYER, *B.* **36**, 2762) erhält man 4-Jod-dimethylanilin (Syst. No. 1670). Einw. von Jodcyan auf Dimethylanilin s. S. 149.

Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Dimethylanilin entsteht p-Nitroso-dimethylanilin (Syst. No. 1671) (TILDEN, MILLAR, *Chem. N.* **69**, 201; *B.* **29** Ref., 659). p-Nitroso-dimethylanilin entsteht auch bei der Einw. von Natriumnitritlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 1886; *Frdl.* 1, 247; WURSTER, *B.* **12**, 523; MELDOLA, *Soc.* **39**, 37) oder von Isoamylnitrit (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 810, 963; SCHRAUBE, *B.* **6**, 616) auf die mit Wasser oder Alkohol verdünnte salzsaure Lösung des Dimethylanilins unter Kühlung. Leitet man Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure) etwa 12 Tage lang in eine Lösung von 500 g Dimethylanilin in 510 g absol. Alkohol, so scheidet sich 4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) ab (LIPPMANN, LANGE, *B.* **13**, 2137; vgl. LI., FLEISSNER, *B.* **15**, 2138; **16**, 1416; *M.* **3**, 708; **4**, 284); nach 3—4-wöchiger Einw. bilden sich ein violetter Farbstoff $C_{16}H_{22}O_3N_3$(?) (S. 155) und Bis-dimethylanilin (S. 155) (LI., LAN., *B.* **13**, 2137, 2139, 2140; vgl. LI., FLEI., *B.* **15**, 2138; *M.* **3**, 708). Zur Einw. von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und konz. Salpetersäure) auf Dimethylanilin in Äther vgl. COHEN, CALVERT, *Soc.* **73**, 165. Dimethylanilin, gelöst in 10—12 Tln. Eisessig, liefert beim allmählichen Eintragen der für Mononitrierung berechneten Menge rauchender Salpetersäure 4-Nitro-dimethylanilin (Syst. No. 1671) (WEBER, *B.* **10**, 761); dieses bildet sich auch, wenn man 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1,25 Mol.-Gew. 21%iger Salpetersäure in Gegenwart eines Gemisches von 4 Mol.-Gew. Oxalsäure und mehr als 4 Mol.-Gew. Essigsäure nitriert (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1405). Behandelt man 1 Tl. Dimethylanilin in Gegenwart von 6—7 Tln. Eisessig mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung, so erhält man 2.4-Dinitro-dimethylanilin (Syst. No. 1671) (WEBER, *B.* **10**, 763). Von salpetrigsäurefreier Salpetersäure wird Dimethylanilin, gelöst in Eisessig-Essigsäureanhydrid, nicht angegriffen; bei Anwesenheit von salpetriger Säure, selbst nur in Spuren, erfolgt dagegen die Überführung in 2.4-Dinitro-dimethylanilin (ORTON, *B.* **40**, 374). Löst man 7 g Dimethylanilin in 50 ccm verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 3 Vol. Wasser), füllt auf 100 ccm auf und gibt bei 10—15° 150 ccm 30%ige Salpetersäure hinzu, so erhält man 2.4-Dinitro-dimethylanilin (SCHUSTER, PINNOW, *B.* **29**, 1053; PI., KOCH, *B.* **30**, 2851) und 2-Nitro-dimethylanilin (PI., *B.* **32**, 1667) und zwar von ersterem ca. 85% des angewandten Dimethylanilins, von letzterem ca. 45% (PI.). Beim Eintröpfeln eines abgekühlten Gemisches von 193 g Salpetersäure (von 38° Bé) und 600 g Schwefelsäure (von 66° Bé) in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 200 g Dimethylanilin in 4000 g Schwefelsäure (von 66° Bé) entsteht als Hauptprodukt 3-Nitro-dimethylanilin (zu 80—85%) neben 4-Nitro-dimethylanilin (GROLL, *B.* **19**, 198; vgl. auch NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2930). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin, gelöst in einem großen Überschuß von Schwefelsäure, in der Kälte 2 Mol.-Gew. Salpetersäure einwirken, so bilden sich 2.5-Dinitro- und 3.4-Dinitro-dimethylanilin (Syst. No. 1671) (VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 253). Fügt man zu 200 g rauchender Salpetersäure (D: 1,48) tropfenweise eine Lösung von 10 g Dimethylanilin in 100 g Schwefelsäure unter Kühlung und erhitzt dann das Gemisch bis zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade, so erhält man Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin (Syst. No. 1671) (VAN ROM., *R.* **2**, 109; vgl. MERTENS, *B.* **10**, 995).

Bei 12-stdg. Kochen von 500 g Dimethylanilin mit 600—700 g Schwefel entstehen Benzthiazol (Syst. No. 4195), N-Methyl-benzthiazolthion $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{S}>CS$ (Syst. No. 4278), Anilin und Methylanilin (MÖHLAU, KROHN, *B.* **21**, 60; MÖH., KLOPFER, *B.* **31**, 3164; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123** [1923], 2362). Chlorschwefel S_2Cl_2 wirkt heftig auf Dimethylanilin ein unter Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid (Syst. No.

1853) (MERZ, WEITH, *B.* **19**, 1571, 1576; vgl. HANIMANN, *B.* **10**, 403). Bei der Einw. von Schwefeldichlorid SCl_2 auf Dimethylanilin in Petroläther bildet sich 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) (HOLZMANN, *B.* **20**, 1641). Läßt man auf 3 Mol.-Gew. Dimethylanilin 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid in mit Kältemischung gekühlter, stark verd. Petrolätherlösung einwirken, so bildet sich eine Verbindung $C_{16}H_{22}ON_2Cl_2S$ (S. 155) (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 141). Beim Erhitzen von schwefelsaurem Dimethylanilin unter Durchleiten eines CO_2-Stromes und gleichzeitigem Evakuieren entsteht ein Gemisch von Dimethylanilin-m-und-p-sulfonsäure (Syst. No. 1923) (BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 58). Einw. gewöhnlicher Schwefelsäure bei 180°: DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* **73**, 54; ARMSTRONG, *Report of the British Assoc. for the advancement of science* **1899**, 685. Die Einw. rauchender Schwefelsäure auf Dimethylanilin führt zu einem Gemisch von Dimethylanilin-m-und-p-sulfonsäure, dessen Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist, in dem jedoch die m-Sulfonsäure vorherrscht (BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. SMYTH, *B.* **6**, 344; **7**, 1237; ARMSTRONG, *B.* **6**, 663; *Report of the British Assoc. for the advancement of science* **1896**, 685; DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* **73**, 54; Ges. f. Chem. Ind., D.R.P. 44792; *Frdl.* **2**, 11; MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 556). Dimethylanilin gibt in Chloroform bei der Einw. von SO_3 oder Chlorsulfonsäure unter starker Kühlung Dimethylanilin-Schwefeltrioxyd (S. 154) (WILLCOX, *Am.* **32**, 450, 455; vgl. DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* **73**, 54). Dimethylanilin-Schwefeltrioxyd entsteht auch bei der Behandlung von Dimethylanilin mit Chlorsulfonsäureäthylester (Bd. I, S. 327) in Chloroform unter starker Kühlung, neben Äthylchlorid und Dimethyläthylphenylammoniumchlorid und dem Dimethylanilinsalz der Dimethylanilinsulfonsäure (WILL., *Am.* **32**, 452; vgl. WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] **16**, 463). Einw. von Sulfurylchlorid auf Dimethylanilin s. S. 142. Einw. von Sulfomonopersäure s. S. 142. Beim allmählichen Versetzen einer gekühlten Lösung von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Äther mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. $SeOCl_2$ in Äther erhält man Bis-dimethylamino-diphenylselenid $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2Se$ (Syst. No. 1853) (GODCHAUX, *B.* **24**, 765).

Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Dimethylanilin entstehen Monomethylanilin, Anilin und Methylchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 600). Erhitzt man Dimethylanilin im trocknen Chlorwasserstoffstrome auf 180°, so zerfällt es in salzsaures Anilin und Methylchlorid (LAUTH, *B.* **6**, 677; vgl. auch MERRILL, *J. pr.* [2] **17**, 286, 287). Bromwasserstoffsaures Dimethylanilin geht schon bei 150°, allerdings langsam und sehr unvollständig, in bromwasserstoffsaures Monomethylanilin und Trimethylphenylammoniumbromid über (STAEDEL, *B.* **19**, 1947; vgl. v. BRAUN, *B.* **41**, 2130 Anm.). — Über die Geschwindigkeit der Abspaltung der Methylgruppen beim Kochen von Dimethylanilin mit Jodwasserstoffsäure vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 854, 870.

Erhitzt man Dimethylanilin mit Phosphortrichlorid auf ca. 160°, so entsteht Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (Syst. No. 2271) (HANIMANN, *B.* **9**, 845). Läßt man 100 g Phosphortrichlorid auf 70 g Dimethylanilin in Gegenwart von sublimiertem Aluminiumchlorid einwirken, so bildet sich P.P-Dichlor-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (Syst. No. 2271) (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 2). Behandelt man Dimethylanilin mit PCl_5 bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so werden erhalten 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (MICHLER, WALDER, *B.* **14**, 2175; LEMOULT, *C. r.* **140**, 248), 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1808), Krystallviolett (Syst. No. 1865), ferner Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd (Syst. No. 2272), weißer Phosphor und andere Verbindungen (LEMOULT). Arsentrichlorid wirkt leicht auf Dimethylanilin ein, indem sich ohne Kondensationsmittel je nach den Bedingungen entweder vorwiegend As.As-Dichlor-[4-dimethylamino-phenyl]-arsin (Syst. No. 2309) oder Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-arsin (Syst. No. 2309) bilden (MICH., RABINERSON, *A.* **270**, 140, 142, 145).

Reaktion zwischen Dimethylanilin, Magnesium und Kohlendioxyd s. S. 149.

Reaktionen mit Cuprisalzen: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **131**, 946. Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Sublimat und 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin erhält man das Salz $2C_8H_{11}N + HgCl_2$ (S. 154) (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 150), beim Zusatz einer wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. $HgCl_2$ zur alkoh. Lösung von 4 Mol.-Gew. Dimethylanilin entstehen die Salze $2C_8H_{11}N + HgCl_2 + HgO$ (S. 154) und $2C_8H_{11}N + 2HCl + HgCl_2$ (S. 154) (KLEIN, *B.* **11**, 1743). Dimethylanilin liefert beim Schütteln mit Quecksilberacetat in 50%igem Alkohol p-Dimethylaminophenylquecksilberacetat $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 2355) (DIMROTH, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2038, 2044; vgl. PESCI, *G.* **23** II, 522; *Z. a. Ch.* **15**, 217). Mit einer wäßr. Lösung von Thalliumchlorid gibt Dimethylanilin einen sich allmählich abscheidenden Niederschlag, der aus Thalliumchlorür und einem dem Krystallviolett sehr ähnlichen Farbstoff besteht (RENZ, *B.* **35**, 2773).

Beispiele für die Einwirkung von halogenierten und nitrierten Kohlenwasserstoffen. Dimethylanilin vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Methylbromid zu Trimethylphenylammoniumbromid (S. 159) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3017), mit Methyljodid zu Trimethylphenylammoniumjodid (LAUTH, *Bl.* [2] **7**, 448). Analog verläuft

die Reaktion mit höheren Alkyljodiden (vgl. HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 482; *J.* **1882**, 510; JONES, *Soc.* **63**, 1406, 1407, 1408). Über die Geschwindigkeit der Addition verschiedener Alkyljodide an Dimethylanilin vgl. WEDEKIND, *B.* **32**, 512; *A.* **318**, 92. Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Isoamylbromid im geschlossenen Rohr auf 150—160°, so entsteht Methylisoamylanilin (S. 169) und Trimethylphenylammoniumbromid (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* **14**, 622). Dimethylanilin reagiert mit der äquimolekularen Menge Benzylchlorid (Bd. V, S. 292) bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid (Syst. No. 1695) (MICHLER, GRADMANN, *B.* **10**, 2079). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Methylenjodid im geschlossenen Rohr auf 100° erhält man 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (DOEBNER, *B.* **12**, 812; vgl. HANHART, *B.* **12**, 681). Bei 60-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Dimethylanilin und Äthylendibromid auf stark kochendem Wasserbade erhält man N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-diphenyl-äthylen-bis-ammoniumbromid (Syst. No. 1662) (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* **224**, 346). Durch 8-tägiges Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Äthylendibromid auf dem Wasserbade, Zusatz von alkalischem Wasser zum Reaktionsprodukt und Eindampfen erhält man N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (Syst. No. 1662) (SCHOOP, *B.* **13**, 2196; vgl. v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, *B.* **49** [1916], 2610). Bei längerem Erwärmen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid (Bd. V, S. 297) und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Leukomalachitgrün) (Syst. No. 1791) (O. FISCHER, *A.* **206**, 136). Behandelt man Dimethylanilin in der Kälte mit Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) in Gegenwart von Chlorzink und versetzt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge, so erhält man 4-Dimethylamino-triphenylcarbinol (Syst. No. 1865) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 2857). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Benzophenonchlorid bilden sich 4-Dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1738) und eine Base $C_{17}H_{24}N_2$ (S. 155) (PAULY, *A.* **187**, 208; vgl. O. FISCHER, *B.* **12**, 1690, 1691; *A.* **206**, 116; DOE., PETSCHOW, *A.* **242**, 341). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Chloroform auf 230° bildet sich 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (HANIMANN, *B.* **10**, 1235; vgl. dazu HANHART, *B.* **12**, 680). Bei längerem Erhitzen von 220 g Dimethylanilin mit 80 g 1.1.2-Trichlor-äthan und 100 g $ZnCl_2$ auf 110—120° unter Rückfluß entsteht $\alpha.\alpha.\beta$-Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan (Syst. No. 1808), neben anderen Produkten (HEUMANN, WIERNIK, *B.* **20**, 2424). Erwärmt man 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid (Bd. V, S. 300) und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade, so bildet sich Malachitgrün (Syst. No. 1865) (DOE., *A.* **217**, 250; Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 4322; *Frdl.* **1**, 40); läßt man diese Reaktion in einem geschlossenen Gefäß stattfinden, so entsteht vielleicht infolge zu starker Erwärmung, neben verhältnismäßig wenig Farbstoff, ziemlich viel 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (O. FISCHER, *B.* **12**, 1691). Beim Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit Dimethylanilin auf 180° erhält man 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (HANI.; vgl. HANH.). Beim Erwärmen von Dimethylanilin mit CCl_4 in Gegenwart von $AlCl_3$ im Wasserbad entsteht Krystallviolett (Syst. No. 1865) (HEUMANN, D.R.P. 66511; *Frdl.* **3**, 102). Dimethylanilin liefert bei längerem Erwärmen mit Acetylentetrabromid (Bd. I, S. 94) auf dem Wasserbade 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (SCHOOP, *B.* **13**, 2199; vgl. FISCHL, *M.* **35** [1914], 522, 529). Bei anhaltendem Kochen von Dimethylanilin mit Tetrachloräthylen oder Hexachloräthan in Gegenwart von $ZnCl_2$ wird 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) erhalten (HEU., WIER., *B.* **20**, 2426, 2427).

Dimethylanilin gibt mit verschiedenen Polynitroderivaten und Halogenpolynitroderivaten des Benzols Additionsprodukte (s. S. 152, 153). Dimethylanilin reagiert in der Kälte nur langsam mit p-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) unter Bildung von Dimethyl-phenyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumchlorid (Syst. No. 1702), dagegen erfolgt heftige Reaktion beim Erhitzen über freier Flamme bis zum beginnenden Sieden, wobei ein Gemisch von Methylviolett mit einer Verbindung $C_{23}H_{25}O_3N_3$(?) (S. 155) erhalten wird (WEDEKIND, GONSWA, *A.* **307**, 283, 287; vgl. LEMBACH & SCHLEICHER, D.R.P. 14945; *Frdl.* **1**, 48). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 264) in Gegenwart von $ZnCl_2$ bildet sich 2.4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1671) (LEYMANN, *B.* **15**, 1235).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen, und ihren Derivaten. Bei 8-stdg. Erhitzen von feuchtem bromwasserstoffsaurem Dimethylanilin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf ca. 120—130° im Druckrohr erhält man 55,5% der theoretischen Menge an Trimethylphenylammoniumbromid (SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 253, 254). Mit Dimethylsulfat vereinigt sich Dimethylanilin in Benzol-Lösung zum methylschwefelsauren Salz des Trimethylphenylammoniumhydroxyds; analog verläuft die Reaktion mit Diäthylsulfat (KLASON, LUNDWALL, *B.* **13**, 1703, 1705). Einw. von Chlorsulfonsäureäthylester auf Dimethylanilin s. S. 144. Dimethylanilin gibt beim Erhitzen mit Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) in Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid auf etwa 150° 4-Dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1738) (O. FISCHER, *B.* **11**, 952; *A.* **206**, 113). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Dimethylanilin und 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 738) in Eisessiglösung, bis eine Probe der Flüssigkeit durch konz. Schwefelsäure

nicht mehr gefärbt wird, so erhält man 9.9.10-Triphenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 1739) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **140**, 286; *Bl.* [3] **33**, 377). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Glykol (Bd. I, S. 465) und $ZnCl_2$ auf ca. 100° entstehen 4-Dimethylamino-1-äthyl-benzol (Syst. No. 1704) und 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1808) (HEUMANN, WIERNIK, *B.* **20**, 2421). Beim Zusammenschmelzen von Dimethylanilin mit Resorcin (Bd. VI, S. 796) und Schwefel entstehen rote bis korinthfarbene Farbstoffe (GEIGY & Co., D. R. P. 161516; *C.* **1905** II, 866). 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1061) liefert beim Erhitzen mit Dimethylanilin in Eisessiglösung ein Gemisch gleicher Teile von zwei stereoisomeren 9.10-Diphenyl-9.10-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen-dihydriden-(9.10) (Syst. No. 1795) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **140**, 344; *Bl.* [3] **33**, 380). Einw. von entwässertem Glycerin auf salzsaures Dimethylanilin bei 210—220°: PAUL, *Ch. Z.* **26**, 703, 704.

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen und ihren Derivaten. Dimethylanilin gibt bei der Einw. von Formaldehyd [1]) in essigsaurer (PINNOW, *B.* **27**, 3166), alkoh.-salzsaurer (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 240) oder wäßr.-salzsaurer (G. COHN, *Ch. Z.* **24**, 564) Lösung 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787). 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan entsteht auch beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Methylal (Bd. I, S. 574) unter Zusatz von $ZnCl_2$ auf 120° (O. FISCHER, *B.* **12**, 1889; *A.* **206**, 117) oder beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von Dimethylanilin, Methylal und konz. Salzsäure (TROEGER, *J. pr.* [2] **36**, 237). Beim Erwärmen von salzsaurem Dimethylanilin mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium („Rongalit C") (Bd. I, S. 577) und Formaldehyd in wäßr. Lösung bildet sich 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon (Syst. No. 1855) (BINZ, ISAAC, *B.* **41**, 3382, 3386; vgl. BINZ, LIMPACH, JANSEN, *B.* **48** [1915], 1070, 1072). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chlormethylacetat (Bd. II, S. 152) mit 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 110—120° oder beim Zutropfen von Chlormethylacetat zu Dimethylanilin in Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (CENSI, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **69**, 311, 312; *C.* **1900** I, 594). Läßt man auf Dimethylanilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) (dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak) in saurer Lösung einwirken, so entsteht eine nicht näher untersuchte Verbindung $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$, die durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung in 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd zerfällt (GEIGY & Co., D.R.P. 103578; *Frdl.* **5**, 101; *C.* **1899** II, 926; vgl. D.R.P. 105103; *Frdl.* **5**, 106; *C.* **1900** I, 238). Zu demselben Aldehyd gelangt man, wenn man ein Gemisch von Dimethylanilin, Formaldehyd und verd. Salzsäure nach längerem Stehen mit 3-nitro-benzolsulfonsaurem Natrium versetzt, die Mischung mit Eisen und Salzsäure reduziert und die entstandene Verbindung $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ durch Kochen ihrer alkal. Lösung zerlegt (GEIGY & Co., D.R.P. 105105; *Frdl.* **5**, 108; *C.* **1900** I, 239). Versetzt man eine Lösung von 235 Tln. sulfanilsaurem Natrium in 2000 Tln. Wasser mit 121 Tln. Dimethylanilin, 75 Tln. 40%igem Formaldehyd und 120 Tln. 30%iger Salzsäure, so erhält man N-[4-Dimethylamino-benzyl]-sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (Höchster Farbw., D.R.P. 116959; *Frdl.* **6**, 85; *C.* **1901** I, 150). Läßt man auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Formaldehyd Kaliumdichromat und p-toluidinsulfonsaures Natrium bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so entsteht die Verbindung von p-Dimethylamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) mit p-Toluidinsulfonsäure, die durch Kochen mit Sodalösung in ihre Komponenten zerfällt (WALTER, D.R.P. 118567; *Frdl.* **6**, 133). Bei der Reaktion zwischen Chloral und überschüssigem Dimethylanilin bei Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht Pentakis-[dimethylaminophenyl]-äthan (?) (Syst. No. 1820) (O. FISCHER, *B.* **11**, 951; E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **11**, 2097; O. FISCHER, *A.* **206**, 119; vgl. O. FISCHER, GERMAN, *B.* **16**, 709). Wirkt Chloral in Phenollösung auf die äquimolekulare Menge Dimethylanilin bei Lufttemperatur ein, so entsteht Trichlormethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Syst. No. 1855) (ZIEROLD, D.R.P. 61551; *Frdl.* **3**, 109). Ebendieses bildet sich auch aus äquimolekularen Mengen Chloralhydrat und Dimethylanilin bei Gegenwart von $ZnCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur (BOESSNECK, *B.* **18**, 1516; KNÖFLER, BOESS., *B.* **20**, 3193). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Aceton bei Gegenwart von $ZnCl_2$ im Druckrohr auf 150° erhält man $\beta.\beta$-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propan (Syst. No. 1787) (DOEBNER, *B.* **12**, 813; vgl. auch Soc. St. Denis, D.R.P. 32008; *Frdl.* **1**, 69). Bei der Einw. von mit SO_2 gesättigtem Aceton auf Dimethylanilin entsteht eine additionelle Verbindung $C_6H_5\cdot N(CH_3)_2 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + SO_2$ (S. 153) (BOESSNECK, *B.* **21**, 1908). Erhitzt man Dimethylanilin mit Methyl-hexyl-keton (Bd. I, S. 704) oder Diäthylketon (Bd. I, S. 679) in Gegenwart von Chlorzink im geschlossenen Rohr auf ca. 190°, so entsteht (neben anderen Produkten) 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (DOE., PETSCHOW, *A.* **242**, 342, 345). Durch Einw. von Knallquecksilber (Bd. I, S. 722) auf Dimethylanilin bei 160—170°

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2991.

entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787), eine gelbe Base $C_{20}H_{24}O_2N_4$ (S. 156) sowie harzige Produkte (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 2036). Beim Erwärmen von 25 Tln. (2 Mol.-Gew.) Dimethylanilin mit 10 Tln. (1 Mol.-Gew.) Benzaldehyd und 20—25 Tln. $ZnCl_2$ im Wasserbade entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Leukomalachitgrün) (Syst. No. 1791) (O. FISCHER, *A.* **206**, 122); dieses entsteht auch aus 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd beim Erhitzen mit Alkalidisulfat auf 120—150° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 23775; *Frdl.* 1, 43) oder bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure (60—65° Bé) (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 1, 44) oder beim Erhitzen mit $POCl_3$ in 93%igem Alkohol auf 100° (NENCKI, *M.* **9**, 1148) oder mit (nicht überschüssiger) Salzsäure auf 100° (vgl. SCHULTZ, Farbstofftabellen, 5. Aufl. [Berlin 1920], S. 155). Bei 50-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und überschüssiger konz. Salzsäure im Wasserbade entsteht 4-Dimethylamino-benzhydrol $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1859) neben 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (ALBRECHT, *B.* **21**, 3293; vgl. KALLE & Co., D.R.P. 45806; *Frdl.* **2**, 26). Beim Erwärmen von Dimethylanilin mit 2-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 100° entsteht 2''-Nitro-4.4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (O. FISCHER, *B.* **15**, 682; O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **17**, 1889). Bei Gegenwart von konz. Salzsäure führt die Kondensation mit 2-Nitro-benzaldehyd zu 5-Chlor-3-[4-dimethylamino-phenyl]-anthranil (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4345) (ZINCKE, PRENNTZELL, *B.* **38**, 4116, 4118; vgl. BAMBERGER, *B.* **42**, 1715). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Acetophenon und $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 170° entsteht als Hauptprodukt α-Phenyl-α.α-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan (Syst. No. 1791) neben wenig 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und 1.3.5-Triphenyl-benzol (Bd. V, S. 737) (DOE., PET., *A.* **242**, 336). Dimethylanilin verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 284) unterhalb 30—40° zu Dimethylphenylphenacylammoniumbromid (Syst. No. 1873) (WEDEKIND, *B.* **41**, 2803). Ungemäßigte Einw. von ½ Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon führt zur Bildung von Methyl-phenacylanilin (Syst. No. 1873) und Trimethylphenylammoniumbromid (S. 158) (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* **13**, 842; *B.* **14**, 984) und etwas Diphenacyl-anilin (Syst. No. 1873) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2144). Dimethylanilin gibt mit ½ Mol.-Gew. ω-Jod-acetophenon bei 100° Trimethylphenylammoniumjodid und Methyl-phenacyl-anilin (Syst. No. 1873) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2143). Bei 10-stdg. Erhitzen von 13 g Dimethylanilin mit 10 g Benzophenon (Bd. VII, S. 410) und 10 g $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 180—190° entsteht 4-Dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1738) (DOEBNER, PETSCHOW, *A.* **242**, 341). Beim Behandeln von Dimethylanilin mit Benzophenon in Gegenwart von $AlCl_3$ in der Kälte beobachteten HALLER, GUYOT, *C. r.* **144**, 949, 950, die Bildung von 4-Dimethylamino-triphenylcarbinol (Syst. No. 1865). Bei der Einw. von Dimethylanilin auf 10.10-Dichlor-anthron-(9) (Bd. VII, S. 475) in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2-Lösung entsteht 10.10-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) (Syst. No. 1873) neben geringen Mengen 10-Oxy-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) (Syst. No. 1877) (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **29**, 460). Beim Eintragen von mit wenig Wasser angerührtem Chinonchlorimid (Bd. VII, S. 619) in Dimethylanilin, gelöst in konz. wäßr. Oxalsäurelösung, entsteht das oxalsaure Salz des Indophenolfarbstoffs Phenolblau (Syst. No. 1769) (FOGH, *B.* **21**, 889). Über die Bildung eines Indaminfarbstoffes aus Dimethylanilin und Salzen des Chinondiimids (Bd. VII, S. 620) vgl. NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1738; BERNTHSEN, *A.* **251**, 87 Anm.; WILLSTÄTTER, E. MAYER, *B.* **37**, 1496. Additionsprodukte von Dimethylanilin mit Halogenderivaten von Chinonen s. S. 153. Reaktion von Dimethylanilin mit Chloranil in der Wärme s. S. 142. Beim Kochen von Dimethylanilin mit Terephthalaldehyd (Bd. VII, S. 675) in Gegenwart von $ZnCl_2$ in alkoh. Lösung bildet sich p-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Syst. No. 1873) (LÖW, *A.* **231**, 381). Mit dem Tetraacetat des Terephthalaldehyds (Bd. VII, S. 676) verbindet sich Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ zu p-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzol (Syst. No. 1819) (CLAUSSNER, *B.* **38**, 2862). Die Reaktion zwischen 1 Mol. Benzil (Bd. VII, S. 747) und 2 Mol. Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ führt zu einer Verbindung $C_{30}H_{30}ON_2$ (S. 156) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **144**, 948). Dimethylanilin reagiert mit Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von 10.10-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) und 10-Oxy-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) (PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 426). Bei der Einw. von 1 Mol. 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) auf 2 Mol. Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen zwei isomere Verbindungen $C_{36}H_{34}ON_2$ (S. 156) (HAL., GU., *C. r.* **144**, 948).

$$Cl\cdot C_6H_3 \begin{matrix} -C(C_6H_4\cdot N(CH_3)_2) \\ -N \end{matrix} > O$$

Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Formisobutyraldol (Bd. 1, S. 833) in Gegenwart von $ZnCl_2$ im geschlossenen Gefäß auf ca. 130° bildet sich β.β-Dimethyl-α.α.γ-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-propan $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot [C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 1808) (SAMEC, *M.* **26**, 393). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade entsteht 2-Oxy-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1864) (O. FISCHER, *B.* **14**, 2522).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren, Oxy-carbonsäuren und Oxo-carbonsäuren sowie ihren Derivaten. Erhitzt man 16 g Dimethylanilin mit 2 g Ameisensäure in Gegenwart von 8 g geschmolzenem $ZnCl_2$ oder 10 g konz. Salzsäure 12 Stdn. auf 120°, so entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1604). Beim 14—20-stdg. Erhitzen von 3 Tln. Dimethylanilin mit 1 Tl. Ameisensäure oder $1^1/_2$ Tln. Isoamylformiat in Gegenwart von 3 Tln. Aluminiumchlorid auf 100—130° erhält man 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1808) (Ver. chem. Fabriken in Mannheim, D.R.P. 29964; *Frdl.* **1**, 70). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von 3—4 Tln. Dimethylanilin mit 1 Tl. Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) in Gegenwart von ca. 2 Tln. $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (O. FISCHER, KOERNER, *B.* **17**, 99), sowie beim Erhitzen von Dimethylanilin mit salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) auf 120—130° (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1774). Versetzt man die saure oder auch sehr verd. wäßr. Lösung eines Dimethylanilinsalzes mit Kaliumferrocyanid, so fällt das schwerlösliche Salz $2C_8H_{11}N + H_4Fe(CN)_6$ (S. 155) aus (Trennung des Dimethylanilins von Anilin und Monomethylanilin) (E. FISCHER, *A.* **190**, 184, 185). Bei mehrstündigem Erwärmen von Dimethylanilin mit Eisessig im Überschuß bildet sich etwas 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **22**, 1006). Einw. von Chlormethylacetat s. S. 146. Dimethylanilin läßt sich im Gemisch mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossenen Gefäß unverändert aufbewahren; leitet man dagegen einen Luftstrom durch das Gemisch, so läßt sich nach kurzer Zeit 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan nachweisen (REV., DE LA HAR., *Bl.* [3] **7**, 211). Acetylbromid wirkt auf Dimethylanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Trimethylphenylammoniumbromid (S. 158) und N-Methylacetanilid (S. 245) ein (STAEDEL, *B.* **19**, 1947). Dimethylanilin gibt mit Chloressigsäure (auch bei Gegenwart von Alkohol) und mit Dichloressigsäure bei Wasserbadwärme Methylanilinoessigsäure-chlormethylat (Syst. No. 1646) (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 307, 326, 327; vgl. ZIMMERMANN, *B.* **12**, 2206; SILBERSTEIN, *B.* **17**, 2663). Einw. von Dimethylanilin auf Trichloressigsäure: SIL.; REITZ. Erhitzt man Dimethylanilin mit Chloressigsäureäthylester längere Zeit bei 100°, so entsteht in geringer Menge Methylanilinoessigsäureäthylester-chlormethylat (Syst. No. 1646) (ZIM., *B.* **12**, 2206; SIL., *B.* **17**, 2660, 2661); findet die Reaktion bei 130° statt, so erhält man Methylanilinoessigsäure-äthylester und Methylchlorid (SIL., *B.* **17**, 2661). Mit Jodessigsäure-methylester bezw. -äthylester reagiert Dimethylanilin bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Methylanilinoessigsäure-methylester-jodmethylat bezw. -äthylester-jodmethylat (Syst. No. 1646) (WEDEKIND, *B.* **35**, 770; *A.* **318**, 109). Verhalten des Dimethylanilins gegen höhere α-Brom-fettsäureester: BISCHOFF, *B.* **31**, 3015. Beim Digerieren äquimolekularer Mengen von Chloracetamid und Dimethylanilin in alkoh. Lösung entsteht das Chlormethylat des Methylanilinoessigsäureamids, während bei 110—120° unter Entwicklung von Methylchlorid Methylanilinoessigsäureamid entsteht (SIL., *B.* **17**, 2662). Mit Jodacetamid liefert Dimethylanilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade Methylanilinoessigsäureamid-jodmethylat (v. BRAUN, *B.* **41**, 2144). Dimethylanilin reagiert mit Bromacetonitril bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich; bei Wasserbadwärme bildet sich Trimethylphenylammoniumbromid (S. 158); mit Jodacetonitril wird beim Stehen unterhalb 10° Dimethyl-cyanmethyl-phenylammoniumjodid (Syst. No. 1646) erhalten (v. BRAUN, *B.* **41**, 2121, 2133). Durch Einw. von Isovalerylchlorid auf Dimethylanilin bei 220° wird N-Methyl-isovaleranilid (S. 255) gebildet (AUGER, *C. r.* **139**, 300). Beim Übergießen eines Gemisches aus 240 g Dimethylanilin und 240 g $ZnCl_2$ mit 100 g Önanthsäurechlorid (Bd. II, S. 340) entsteht p-Dimethylamino-önanthophenon $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1873) und eine Verbindung $C_{23}H_{32}N_2$ (S. 156) (AUGER, *Bl.* [2] **47**, 44). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäure und Phosphorpentoxyd im geschlossenen Rohr auf 180—200° entsteht p-Dimethylamino-benzophenon (Syst. No. 1873) (O. FISCHER, *B.* **10**, 958; *A.* **206**, 89) im Gemisch mit anderen Produkten (NEUNDLINGER, *A.* **409** [1915], 183). Beim Erhitzen von 2 Tln. Dimethylanilin mit 1 Tl. Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade wird Malachitgrün (Syst. No. 1865) gebildet (O. FISCHER, *B.* **13**, 809; *A.* **206**, 137). Malachitgrün entsteht auch, wenn man 2 Tle. Dimethylanilin mit 1 Tl. Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt, als Nebenprodukte treten auf p-Dimethylamino-benzophenon (E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **12**, 797) und 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Leukomalachitgrün) (O. FISCHER, *B.* **12**, 1691). Erhitzt man Benzoylchlorid allein mit überschüssigem Dimethylanilin am Rückflußkühler auf 190° oder im geschlossenen Rohr auf 180°, so entsteht N-Methyl-benzanilid (Syst. No. 1611) neben geringen Mengen p-Dimethylamino-benzophenon (HESS, *B.* **18**, 685, 686). Bei vorsichtigem Erwärmen von Dimethylanilin mit Benzanilid (Syst. No. 1611) in Gegenwart von $POCl_3$ auf dem Wasserbade bildet sich p-Dimethylamino-benzophenon-anil (Syst. No. 1873), das durch Erwärmen mit verd. Salzsäure p-Dimethylamino-benzophenon (Syst. No. 1873) liefert (Höchster Farbw., D.R.P. 41751; *Frdl.* **1**, 45).

Dimethylanilin liefert bei der Kondensation mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von $AlCl_3$ je nach den Bedingungen [4-Dimethylamino-benzoyl]-ameisensäure-äthylester (Syst. No. 1916), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glykolsäure-äthylester (Syst. No. 1911) und 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-α-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 1907) (GUYOT, *C. r.* **144**, 1051, 1120; *Bl.* [4] **1**, 934, 938). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthyloxalsäurechlorid (Bd. II, S. 541) auf 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin bei 100° entstehen [4-Dimethylamino-benzoyl]-ameisensäure-äthylester (MICHLER, HANHART, *B.* **10**, 2081) und als Nebenprodukt 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-α-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 1907) (GUYOT, *Bl.* [4] **1**, 944; *C. r.* **144**, 1122). Dimethylanilin liefert mit Oxalylchlorid (Bd. II, S. 542) je nach den Bedingungen [4-Dimethylamino-benzoyl]-ameisensäure-chlorid oder 4.4'-Bis-dimethylamino-benzil; im letzteren Fall erhält man daneben noch 4-Dimethylamino-benzoylchlorid und Krystallviolett (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3489, 3493). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ zuerst auf 100°, dann auf 120—125° entsteht 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2643) (O. FISCHER, *A.* **208**, 93). Äquimolekulare Mengen von Dimethylanilin und Phthalsäureanhydrid liefern bei Behandlung mit $AlCl_3$ und CS_2 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) (LIMPRICHT, *A.* **300**, 229; HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 168). Die Kondensation des Dimethylanilins mit Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) in Gegenwart von $ZnCl_2$ führt zu 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid und Phthalgrün (Syst. No. 1877) (O. FISCHER, *B.* **12**, 1691; *A.* **208**, 103). Phthalgrün wird auch erhalten, wenn man Dimethylanilin mit der Verbindung $C_8H_4OCl_4$ (F: 88°) (Bd. IX, S. 808) in CS_2-Lösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ reagieren läßt (HAL., GU., *C. r.* **125**, 222, 1154).

Erhitzt man ein Gemisch von Dimethylanilin und Dimethylanilin-hydrojodid mit Magnesiumspänen, leitet, sobald die Reaktion beginnt, Kohlendioxyd ein und steigert die Temperatur langsam auf 190°, später auf 225°, so bildet sich p-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3747). Diese entsteht auch, wenn man Dimethylanilin mit Methyljodid und Magnesium im geschlossenen Gefäß auf 215°, darauf unter Kohlensäuredruck von 27 Atm. auf die gleiche Temperatur (215°) erhitzt (HOUBEN, FREUND, *B.* **42**, 4820). Überschüssiges Phosgen (Bd. III, S. 13) liefert mit Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei 50° 4-Dimethylamino-benzoylchlorid (Syst. No. 1905) (MICHLER, *B.* **9**, 400); beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Phosgen in 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (MICHLERs Keton; Syst. No. 1873) (MICHL., DUPERTUIS, *B.* **9**, 1900; vgl. MICHL., *B.* **9**, 716); beim Einleiten von Phosgen in der Siedehitze wurde N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1639) erhalten (MICHL., *B.* **9**, 716; MICHL., DUP., *B.* **9**, 1899; vgl. dazu *Groth, Ch. Kr.* **5**, 179); neben diesen Produkten entsteht immer blauvioletter Farbstoff (MICHL., *B.* **9**, 401; **9**, 716; MICHL., DUP., *B.* **9**, 1900). Bei der Einw. von Phosgen auf Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ entsteht als Hauptprodukt Krystallviolett (Syst. No. 1865) (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 769; Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 26016, 29943; *Frdl.* **1**, 78, 79). Die Einw. von Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 10) auf Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ führt zu blauvioletten Farbstoffen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 28318; *Frdl.* **1**, 91). Energischer reagiert Chlorameisensäuretrichlormethylester (Bd. III, S. 18) mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ unter Bildung von Krystallviolett (Syst. No. 1865) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 29960; Höchster Farbw., D.R.P. 34607; *Frdl.* **1**, 92; vgl. A. W. HOF., *B.* **18**, 767). Trichlormethansulfochlorid (Bd. III, S. 19) wirkt bei Wasserbadwärme lebhaft auf Dimethylanilin ein; kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Syst. No. 1873) und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (MICHLER, MORO, *B.* **12**, 1168). Beim Erhitzen von Trichlormethansulfochlorid mit Dimethylanilin unter Zusatz von Kochsalz auf 110° erhält man violette Farbstoffe (ESPENSCHIED, D.R.P. 14621; *Frdl.* **1**, 68). Beim Behandeln des Dimethylanilins mit Bromcyan (Bd. III, S. 39) bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Trimethylphenylammoniumbromid und Methylphenylcyanamid (Syst. No. 1639) (v. BRAUN, *B.* **33**, 1448; SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1553). In Gegenwart von Aluminiumchlorid liefert salzsaures Dimethylanilin mit Bromcyan in Chloroform 4-Brom-dimethylanilin (FOLIN, *Am.* **19**, 332). Bei der Einw. von Jodcyan auf Dimethylanilin entsteht 4-Jod-dimethylanilin (MERZ, WEITH, *B.* **10**, 757). Läßt man auf 20 Tle. Dimethylanilin 9,5 Tle. Thiophosgen (Bd. III, S. 134) in CS_2 bei 0° bis 10° einwirken, so entsteht das Chlorid der 4-Dimethylamino-thiobenzoesäure (Syst. No. 1905); wirken 10 Tle. Thiophosgen auf 50 Tle. Dimethylanilin unter denselben Bedingungen ein, so wird 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (Syst. No. 1873) gebildet (KERN, D.R.P. 37730; *Frdl.* **1**, 94). Beim Erwärmen von 2 Tln. Dimethylanilin mit 1 Tl. Perchlormethylmercaptan (Bd. III, S. 135) entstehen Krystallviolett (Syst. No. 1865), 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfid (F: 123°) (Syst. No. 1853) und andere Produkte (RATHKE, *B.* **19**, 397; vgl. BAYER & Co., D.R.P. 32829; *Frdl.* **1**, 98). Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 197) allein

wirkt auf Dimethylanilin auch bei höherer Temperatur nicht ein; bei Gegenwart von Kondensationsmitteln wie $ZnCl_2$ können je nach den Bedingungen 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (Syst. No. 1873), 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1808), 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und eine schwach basische, schwefelhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 178° entstehen (WEINMANN, C. 1898 I, 1028). Die Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin in etwas Alkohol in Gegenwart nascierenden Wasserstoffs (Zinkstaub + HCl) führt zur Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und trimolekularem Thioformaldehyd (Syst. No. 2952) (WIERNIK, B. 21, 3204). — Zur Reaktion von Dimethylanilin mit dem aus Salicylsäure und PCl_5 entstehenden Produkt vgl. O. FISCHER, B. 10, 955; ANSCHÜTZ, A. 228, 308; ANSCH., MOORE, A. 239, 314. Erwärmt man Dimethylanilin mit Salicylsäureanilid in Gegenwart von $POCl_3$ auf dem Wasserbade, so bildet sich ein hydroxyliertes Malachitgrün, das bei der Reduktion in 2-Oxy-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan übergeht; die Anilide der 3-Oxy-benzoesäure und 4-Oxy-benzoesäure liefern dagegen keine hydroxylierten Malachitgrüne (NOELTING, B. 30, 2589).

Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) und $ZnCl_2$ entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Leukomalachitgrün) (Syst. No. 1791) (PETER, B. 18, 539; HOMOLKA, B. 18, 988). Die Kondensation mit Phenylglyoxylsäure-äthylester in Gegenwart von $AlCl_3$ führt zu 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-α-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 1907) (HALLER, GUYOT, C. r. 144, 949). Dimethylanilin reagiert mit o-Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) in Gegenwart von Kondensationsmitteln ($ZnCl_2$, $KHSO_4$ usw.) unter Bildung von 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2643) und 4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) (EBERT, Ch. Z. 19, 2039). Bei kurzem Erhitzen äquimolekularer Mengen Dimethylanilin und α.β-Dioxo-buttersäure-methylester (Bd. III, S. 743) in Eisessig auf 100° erhält man [4-Dimethylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1920) (GUYOT, BADONNEL, C. r. 148, 847).

Beispiele für die Einwirkung von Sulfonsäuren und ihren Derivaten. Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) auf dem Wasserbade entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und Benzolsulfonsäure-methylanilid (Syst. No. 1665)[1]) neben geringen Mengen eines blauen Farbstoffes (MICHLER, K. MEYER, B. 12, 1792; vgl. HASSENCAMP, B. 12, 1275); analog reagieren andere aromatische Sulfochloride (MICHL., K. MEY.; MICHL., SALATHÉ, B. 12, 1789). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester entsteht das Trimethylphenylammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure (S. 159) (Höchster Farbw., D.R.P. 112177; Frdl. 6, 79). Kondensation von Dimethylanilin mit dem o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid s. S. 152.

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxo-Verbindungen und Amino-carbonsäuren sowie ihren Derivaten. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Thionylanilin $C_6H_5\cdot N:SO$ (Syst. No. 1665) und $ZnCl_2$ auf 70° entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-4''-anilino-triphenylmethan (Syst. No. 1808) und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) (MICHAELIS, A. 274, 213). Bei der Wechselwirkung von Dimethylanilin, p-Nitroso-dimethylanilin und konz. Salzsäure in der Wärme wird N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin $(CH_3)_2N-\langle__\rangle-CH:N-\langle__\rangle-N:CH-\langle__\rangle-N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1873) neben N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin $(CH_3)_2N-\langle__\rangle-CH:N-\langle__\rangle-N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1873) erhalten; die Reaktion verläuft glatter bei Gegenwart von Paraformaldehyd; bei steigender Menge des genannten Aldehyds wird N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin Hauptprodukt (MÖHLAU, FRITZSCHE, B. 26, 1038, 1041; vgl. MÖH., NEUBERT, B. 26, 326). Bei der Oxydation eines Gemisches von salzsaurem Dimethylanilin und salzsaurem p-Amino-dimethylanilin (Syst. No. 1768) mit einer wäßr. Lösung von Kaliumdichromat in der Kälte bildet sich BINDSCHEDLERsches Grün $C_{16}H_{20}N_3Cl$ (Syst. No. 1769) (BINDSCHEDLER, B. 13, 208; 16, 865; NIETZKI, B. 16, 473). Oxydiert man ein Gemisch von salzsaurem Dimethylanilin und salzsaurem p-Amino-dimethylanilin in Gegenwart von Natriumthiosulfat mit Dichromat, kocht, verjagt nach Zusatz von Schwefelsäure die schweflige Säure durch Kochen und oxydiert die entstandene Leukoverbindung durch Zusatz von Chromat, so erhält man Methylenblau (Syst. No. 4367) (Höchster Farbw., D.R.P. 38573; Frdl. 1, 255; vgl. BERNTHSEN, A. 251, 1). Beim Erwärmen von Dimethylanilin mit [4-Amino-benzyl]-anilin (Syst. No. 1778) und wäßr. Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht 4-Amino-4'-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (Höchster Farbw., D.R.P. 107718;

[1]) Als solches ist die früher für Dimethylamino-diphenylsulfon gehaltene Verbindung erkannt worden; vgl. BERGEL, DÖRING, B. 61 [1928], 844.

Frdl. 5, 81). Dimethylanilin reagiert mit salzsaurem α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan (Leukoauramin) (Syst. No. 1804) beim Erwärmen in wäßr. Lösung unter Bildung von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Hexamethylparaleukanilin) (Syst. No. 1808) (KERN & SANDOZ, D.R.P. 64270; *Frdl.* 3, 140). Beim Behandeln von salzsaurem Dimethylanilin und salzsaurem p-Amino-phenol (Syst. No. 1841) mit Kaliumdichromat in wäßr. Lösung entsteht Phenolblau (Syst. No. 1769) (CASSELLA & Co., D.R.P. 19231; *Frdl.* 1, 285).

Bei der Behandlung von salzsaurem Dimethylanilin und 2-Amino-5-dimethylamino-phenylmercaptan (Syst. No. 1854) oder 2.2'-Diamino-5.5'-bis-dimethylamino-diphenylsulfid (Syst. No. 1854) mit Kaliumdichromat in neutraler Lösung entsteht ein wasserlösliches Indamin („Sulfidgrün") $C_{16}H_{20}N_3ClS$ (Syst. No. 1854) (BERNTHSEN, *A.* 251, 8, 73, 75; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 45839; *Frdl.* 2, 147). Behandelt man ein neutrales Gemisch von salzsaurem Dimethylanilin mit 2-Amino-5-dimethylamino-benzol-thiosulfonsäure-(1) (Syst. No. 1854) mit Kaliumdichromat unter Zusatz von etwas Essigsäure, so erhält man ein unlösliches Indamin „Sulfonsäuregrün" $C_{16}H_{19}O_3N_3S_2$ (Syst. No. 1854) (BERN., *A.* 251, 9, 69; Höchster Farbw., D.R.P. 40805; *Frdl.* 2, 152). Beide Indamine lassen sich leicht (z. B. durch Erhitzen mit Wasser) in Methylenblau bezw. Leukomethylenblau überführen (BERN., *A.* 251, 9). Beim Digerieren von Dimethylanilin mit Anhydro-p-amino-benzylalkohol (s. bei p-Amino-benzylalkohol, Syst. No. 1855) in salzsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur entsteht 4-Amino-4'-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (KALLE & Co., D.R.P. 96762; *Frdl.* 5, 78). Dimethylanilin gibt bei der Kondensation mit 4-Amino-benzhydrol (Syst. No. 1859) 4-Amino-4'-dimethylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (KIPPENBERG, *B.* 30, 1140), mit 4-Dimethylamino-benzhydrol Leukomalachitgrün (Syst. No. 1791) (ALBRECHT, *B.* 21, 3293), mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLERS Hydrol; Syst. No. 1859) Hexamethylparaleukanilin (Syst. No. 1808) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 27032; *Frdl.* 1, 77). Dimethylanilin in geringem Überschuß liefert beim Erhitzen mit 10-Oxy-9.10-diphenyl-9-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 1868) in essigsaurer Lösung ein Gemisch von zwei stereoisomeren 9.10-Diphenyl-9.10-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen-dihydriden-(9.10) (Syst. No. 1795) (GUYOT, CATEL, *C. r.* 140, 1462; *Bl.* [3] 35, 566).

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Dimethylanilin und p-Dimethylamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) entsteht 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Hexamethylparaleukanilin) (Syst. No. 1808) (BOESSNECK, *B.* 19, 366). Beim Erwärmen von p-Dimethylamino-benzophenon (Syst. No. 1873) mit PCl_5 und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Dimethylanilin entsteht Malachitgrün (Syst. No. 1865) (Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 27789; *Frdl.* 1, 84). Äquimolekulare Mengen Dimethylanilin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (MICHLERS Keton; Syst. No. 1873) reagieren in Gegenwart von PCl_3, PCl_5, $POCl_3$, $COCl_2$, $AlCl_3$ usw. unter Bildung von Krystallviolett (Syst. No. 1865) (Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 27789; *Frdl.* 1, 80). Dimethylanilin reagiert mit 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (Syst. No. 1874) in Gegenwart von Phosphorchloriden unter Bildung von Phthalgrün (Syst. No. 1877) (HALLER, GU., *C. r.* 137, 608; *Bull. soc. ind. Mulhouse* 72, 276; *C.* 1903 I, 85).

Beim Erhitzen von salzsaurem Dimethylanilin mit p-Dimethylamino-benzamid (Syst. No. 1905) in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 160—200° entsteht Auramin $(CH_3)_2N-\langle\rangle-C(:NH)-\langle\rangle-N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1873) (BAYER & Co., D. R. P. 77329; *Frdl.* 4, 173). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Dimethylanilin mit α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan-α-carbonsäure (Syst. No. 1907) oder ihrem Äthylester in Eisessig auf dem Wasserbade wird 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-α-carbonsäure (Syst. No. 1907) bezw. ihr Äthylester gebildet (GU., *C. r.* 144, 1122, 1220; *Bl.* [4] 1, 942, 945). 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-α-carbonsäure-äthylester entsteht auch bei der Behandlung von Dimethylanilin mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzilsäure-äthylester (Syst. No. 1911) in essigsaurer Lösung oder mit 4-Dimethylamino-benzoylameisensäure-äthylester (Syst. No. 1916) in Gegenwart von $AlCl_3$ oder $POCl_3$ (GU., *C. r.* 144, 1122; *Bl.* [4] 1, 940; 943). Beim Erwärmen eines Gemisches äquimolekularer Mengen Dimethylanilin und 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) in Gegenwart von Acetanhydrid auf dem Wasserbade entsteht 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2643) (HALLER, GUYOT, *C. r.* 119, 205; *Bl.* [3] 25, 316).

Die Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen (Syst. No. 2193) auf Dimethylanilin führt zu p-Dimethylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) (GRIESS, *B.* 10, 528; MÖHLAU, *B.* 17, 1490). Analog verläuft die Kuppelung mit anderen Diazoniumverbindungen.

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Dimethylanilin reagiert mit 9-Oxy-9-phenyl-xanthen $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)(C_6H_5)\\O\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 2392) in Eisessig unter Bildung von 9-Phenyl-9-[4-dimethylamino-phenyl]-xanthen (Syst. No. 2640)

(ULLMANN, ENGI, *B.* 37, 2374). Beim Behandeln eines Gemenges von Dimethylanilin und Furfurol (Syst. No. 2461) mit $ZnCl_2$ erhält man Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-furyl-methan (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2641) (O. FISCHER, *A.* 206, 141; *B.* 11, 951); analog verläuft die Reaktion mit dem Aldehyd der Thiophenreihe (LEVI, *B.* 20, 514). Einw. von Phthalsäureanhydrid auf Dimethylanilin s. S. 149. Bei gelindem Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>O$ (Syst. No. 2742) und Phosphoroxychlorid entsteht die Verbindung $C_6H_4<^{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}_{SO_2}>O$ (Syst. No. 2931) (SOHON, *Am.* 20, 127). Bei 5—6-stdg. Erwärmen von Isatin (Syst. No. 3206) mit überschüssigem Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade wird die Verbindung $C_6H_4<^{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}_{NH}>CO$ (Syst. No. 3427) erhalten (BAEYER, LAZARUS, *B.* 16, 2642; vgl. HALLER, GUYOT, *C. r.* 144, 950). Dimethylanilin gibt mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Indigo in Gegenwart von $AlCl_3$ eine Verbindung $C_{32}H_{30}ON_4$ (s. bei Indigo; Syst. No. 3599) (HAL., GU., *C. r.* 144, 948). Bei gelindem Erwärmen von Dimethylanilin mit der äquimolekularen Menge Alloxan (Syst. No. 3627) in Wasser entsteht die Verbindung

$OC<^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}>C<^{OH}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}$ (Syst. No. 3775) (PELLIZZARI, *G.* 17, 417).

$$\begin{array}{l} HC{-}{-}CH \quad C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \\ HC \quad C \quad CH \\ \quad O \quad\quad C_6H_4{-}N(CH_3)_2 \end{array}$$

Biochemisches Verhalten.

Dimethylanilin wird im Organismus des Kaninchens zu p-Dimethylamino-phenol und o-Dimethylamino-phenol oxydiert (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* 9, 472).

Verwendung.

Dimethylanilin wird als Komponente für Azofarbstoffe benutzt, z. B. für die Herstellung von Janusgrün (*Schultz, Tab.* No. 124) und Orange III (Syst. No. 2172) (*Schultz, Tab.* No. 138; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 32). Es findet ferner Verwendung zur Herstellung von Diphenylmethanfarbstoffen wie Auramin (Syst. No. 1873) (*Schultz, Tab.* No. 493), von Triphenylmethanfarbstoffen wie Malachitgrün (Syst. No. 1865) (*Schultz, Tab.* No. 495), Setoglaucin (Syst. No. 1865) (*Schultz, Tab.* No. 496), Neusolidgrün (Syst. No. 1865) (*Schultz, Tab.* No. 497), Methylviolett (Syst. No. 1865) (*Schultz, Tab.* No. 515), Krystallviolett (Syst. No. 1865) (*Schultz, Tab.* No. 516). Es wird weiterhin benutzt zur Darstellung des Methylenblaus (Syst. No. 4367) (*Schultz, Tab.* No. 659).

Analytisches.

Nachweis. Dimethylanilin gibt mit überschüssigem Brom und Ammoniak eine blaugrüne Färbung (FRIES, *A.* 346, 197 Anm.). Behandelt man Dimethylanilin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, reduziert unter Erwärmen mit H_2S und versetzt bei Gegenwart eines Überschusses des letzteren mit $FeCl_3$, so erhält man eine blaue Färbung (Methylenblau) (LUNGE-BERL, chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. Bd. 4 [Berlin 1924], S. 876). Kupfersalze und Kaliumchlorat erzeugen in der schwach sauren Lösung des Dimethylanilins einen violetten Farbstoff (Methylviolett) (LUNGE-BERL, S. 876). Mit einer wäßr. Lösung von Thalliumchlorid liefert Dimethylanilin eine tiefgrüne, später violette Färbung (RENZ, *B.* 35, 2773). Dimethylanilin gibt in sehr verdünnter saurer Lösung mit Kaliumferrocyanid einen Niederschlag des Salzes $2C_8H_{11}N + H_4Fe(CN)_6$ (Unterschied von Anilin) (E. FISCHER, *A.* 190, 184). Wird von einer möglichst neutralen wäßr. Lösung von Zinkchlorid nicht gefällt (geeignet zur Trennung von Anilin, o-, p-Toluidin usw.) (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 514).

Prüfung auf Reinheit. Beim Zusammenbringen von reinem Dimethylanilin mit Essigsäureanhydrid tritt Temperaturerniedrigung ein (Unterschied von Monomethylanilin).

Quantitative Bestimmung des Dimethylanilins neben Anilin und Monomethylanilin s. im Artikel Monomethylanilin S. 140. Mischt man je 5 ccm Dimethylanilin und Essigsäureanhydrid bei Lufttemperatur, so zeigt eine Temperaturerhöhung von je 1° ca. $^1/_2$% Monomethylanilin an; bei der Ausrechnung ist zu berücksichtigen, daß reine Base mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturerniedrigung von ca. $^1/_2$° gibt (LUNGE-BERL, S. 877; vgl. G. SCHULTZ. Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1886], S. 407, 408).

Additionelle Verbindungen des Dimethylanilins.

Verbindung mit 2.4.5.6-Tetrachlor-1.3-dinitro-benzol $C_8H_{11}N + C_6O_4N_2Cl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Aceton). F: 113° (JACKSON, CLARKE, *B.* 37, 178). — Verbindung mit 2.4.6-Trijod-1.3-dinitro-benzol $C_8H_{11}N + C_6HO_4N_2I_3$. Blaßgelbe Prismen. F: ca. 160° (JA., CL., *B.* 37, 179). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Purpurschwarze oder dunkelviolette Nadeln. F: 106—108° (HEPP, *A.* 215, 358), 108—109° (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* 83, 1341); zersetzt sich leicht an der Luft; schwer löslich in Alkohol, leichter und unzersetzt löslich in Benzol (HEPP). — Verbindung mit 2.4.6-Trichlor-1.3.5-trinitro-benzol $C_8H_{11}N + C_6O_6N_3Cl_3$. Braunrote Prismen (aus kaltem Alkohol).

F: 78°; zersetzt sich beim Liegen (JA., CL., *B.* 37, 178). — Verbindung mit 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trinitro-benzol $C_8H_{11}N + C_6O_6N_3Br_3$. Dunkelbraune Prismen. Zersetzt sich bei 50°; entfärbt sich an der Luft (JA., CL., *B.* 37, 178). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_8H_{11}N + C_7H_5O_6N_3$. Dunkelviolette Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol (HEPP, *A.* 215, 365). — Verbindung mit 3-Brom-2.4.6-trinitro-toluol $C_8H_{11}N + C_7H_4O_6N_3Br$. Dunkelrote Prismen. F: 120° (JA., CL., *B.* 37, 178). — Verbindung mit 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) $C_8H_{11}N + C_6O_2Br_4$. Purpurfarbige Nadeln, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3—4 Minuten unter Bildung eines schwarzen Wachses zersetzen, in der Kälte etwas beständiger sind (JA., CL., *Am.* 34, 449). — Verbindung mit 2.5-Dichlor-benzochinon-(1.4) $C_8H_{11}N + C_6H_2O_2Cl_2$. Tiefblaue Nadeln, die auch in der Kälte durch alle Lösungsmittel sehr schnell unter Entfärbung zersetzt werden (JA., CL., *Am.* 34, 451). — Verbindung mit 2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4) $C_8H_{11}N + C_6HO_2Cl_3$. Dunkelblaue, bronzeglänzende Prismen. F: 65°; löslich in Aceton, Äther, Benzol; zersetzt sich beim Stehen an der Luft; wird durch Mineralsäure sofort entfärbt (JA., CL., *B.* 37, 180; *Am.* 34, 450). — Verbindung mit 2.3.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.4) $C_8H_{11}N + C_6O_2Cl_4$. Intensiv dunkelblaue, bronzeglänzende Prismen. F: 105° (JA., CL., *B.* 37, 179; *Am.* 34, 449). Löslich in Alkohol mit blauer Farbe, die infolge Zersetzung in Grün übergeht; Mineralsäuren entfärben sofort unter Bildung von Dimethylanilinsalzen; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird ein dunkelblauer Farbstoff gebildet (JA., CL., *B.* 37, 179; *Am.* 34, 450). — Verbindung mit 2.3.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.4) $C_8H_{11}N + C_6O_2Br_4$. Purpurfarbige Nadeln. F: 65—68°; wird durch Lösungsmittel und Mineralsäuren zersetzt (JA., CL., *Am.* 34, 451). — Verbindung mit 3.5.6-Trichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4) $C_8H_{11}N + C_7H_3O_2Cl_3$. Purpurfarbige Prismen (bei spontaner Verdunstung der alkoh. Lösung). F: 68—73°; löslich in Alkohol, Benzol, Aceton ohne merkbare Zersetzung (JA., CL., *Am.* 34, 452). — Verbindung mit 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxim-(3) $C_8H_{11}N + C_6H_5O_4N$. Gelbgrüne Krystalle. F: 124° (korr.) (Zers.). Löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Äther, Chloroform, unlöslich in Benzol und Petroläther (DIELS, BÖCKING, *B.* 42, 1580). — Verbindung mit 4-Brom-3.5-dinitro-benzoesäure-äthylester $C_8H_{11}N + C_9H_7O_6N_2Br$. Orangerote Prismen. F: 56° (JA., CL., *B.* 37, 179).

Salze des Dimethylanilins.

$C_8H_{11}N + HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Dimethylanilin in wasserfreiem Äther oder Benzol unter Kühlung mit Wasser (SCHOLL, ESCALES, *B.* 30, 3134, 3136; MENSCHUTKIN, Ж. 30, 252; *C.* 1898 II, 479). Krystalle (aus Benzol), Plättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 85° (M.), 85—95° zu einer dickflüssigen, zähen Masse (SCH., E.). $D_4^{18,5}$: 1,1156 (PERKIN, *Soc.* 69, 1235). Sehr hygroskopisch; unlöslich in absolutem Äther, schwer löslich in Benzol, leichter in chlorwasserstoffhaltigem Benzol oder Äther, leicht in $CHCl_3$ (SCH., E.). $n_\alpha^{18,5}$: 1,56140; $n_D^{18,5}$: 1,56619; $n_\gamma^{18,5}$: 1,58910 (P.). Magnetische Drehung: P. Zersetzung des Hydrochlorids in der Wärme s. S. 144. — $C_8H_{11}N + HCl + ICl$. *B.* Durch Zufügen der berechneten Menge Chlorjodsalzsäure zu einer auf 0° abgekühlten, stark salzsauren Dimethylanilinlösung (SAMTLEBEN, *B.* 31, 1143). Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Verliert an der Luft Jod. Liefert beim Behandeln mit Wasser oder wäßr. Ammoniak p-Jod-dimethylanilin (Syst. No. 1670). — $C_8H_{11}N + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff ohne Kühlung in Dimethylanilin oder in das geschmolzene einsäurige Salz $C_8H_{11}N + HCl$ (s. o.) (SCHOLL, ESCALES, *B.* 30, 3135). Farblose, durchscheinende Krystallmasse. Erstarrungspunkt: 54,7° (KAUFLER, KUNZ, *B.* 42, 389); schmilzt bei 60—70° zu einer leichtflüssigen Masse (SCH., E.). Beim Erhitzen auf 65—70° im trocknen Luftstrom wird langsam 1 Mol.-Gew. HCl abgespalten (SCH., E.). — $C_8H_{11}N + HBr$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in gekühltes Dimethylanilin (BISCHOFF, *B.* 31, 3015). Nadeln. F: 72—75° (im geschlossenen Röhrchen) (BI.), 75° (MENSCHUTKIN, Ж. 30, 254; *C.* 1898 II, 479). Zersetzung des Hydrobromids in der Wärme s. S. 144. — $C_8H_{11}N + HBr + 2Br$. *B.* Aus 6 g Dimethylanilin und 8 g Brom in 10 ccm mit Bromwasserstoff gesättigtem Chloroform unter starker Kühlung (FRIES, *A.* 346, 194). Dunkelrotbraune Krystalle. Geht bei kurzem Stehen an der Luft, momentan bei der Einw. von Wasser, Eisessig oder Chloroform in p-Brom-dimethylanilin (Syst. No. 1670) über. Aceton regeneriert Dimethylanilin. — $C_8H_{11}N + HI$. *B.* Aus Dimethylanilin und trocknem Jodwasserstoff (MENSCHUTKIN, Ж. 30, 254; *C.* 1898 II, 479). Oktaederähnliche Krystalle (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol und Aceton). F: 111° (M.), 150° (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* 42, 3747). Unlöslich in Benzol (M.). Aufnahme von Jodwasserstoff unter Bildung von $C_8H_{11}N + 2HI$: KAUFLER, KUNZ, *B.* 42, 2487. — Verbindung aus Dimethylanilin, Schwefeldioxyd und Aceton $C_8H_{11}N + SO_2 + C_3H_6O$. *B.* Man sättigt Aceton mit SO_2 und fügt dann Dimethylanilin hinzu (BOESSNECK, *B.* 21, 1908). Atlasglänzende Blättchen. Unlöslich in Aceton, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}N + H_2SO_4$. Krystallinisch. F: 80° (VIGNON, *Bl.* [2] 50, 206), 84—85° (WILCOX, *Am.* 32, 458); leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.), unlöslich in Äther und

Benzol (V.). Geht beim Erhitzen auf 200° unter Wasserabspaltung in Dimethylanilinsulfonsäure (Syst. No. 1923) über (W.). — Verbindung von Dimethylanilin mit Schwefeltrioxyd $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2\langle^{O}_{SO_2}$ (?). *B.* Aus Dimethylanilin in Chloroform mittels Chlorsulfonsäure oder Chlorsulfonsäureäthylester bezw. Schwefeltrioxyd unter starker Kühlung (WILLCOX, *Am.* **32**, 450, 452, 455). Weißes körniges Pulver. Etwas löslich in Chloroform. Geht beim Erhitzen auf ca. 60° in Dimethylanilinsulfonsäure über. Gibt mit der äquimolekularen Menge Anilin die Verbindung $C_8H_{11}N + C_6H_5\cdot NH\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1665). — Verbindung von Dimethylanilin mit Schwefeltrioxyd und Trimethyläthylen $C_8H_{11}N + SO_3 + C_5H_{10}$. *B.* Aus Dimethylanilin-Schwefeltrioxyd (s. o.) und Trimethyläthylen (Bd. I, S. 211) (W., *Am.* **32**, 459). Undeutlich krystallisierende Masse. Wird durch Wasser in Dimethylanilin, H_2SO_4 und Trimethyläthylen zerlegt. — Verbindung von Dimethylanilin mit Schwefeltrioxyd und Aceton $C_8H_{11}N + SO_3 + C_3H_6O$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Dimethylanilin-Schwefeltrioxyd (s. o.) mit Aceton (WILLCOX, *Am.* **32**, 458). Prismatische Krystalle. F: 76—78°. Löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien in Aceton, H_2SO_4 und Dimethylanilin gespalten.

Äthylschwefelsaures Salz $C_8H_{11}N + C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Aus Dimethylanilin-Schwefeltrioxyd (s. o.) und absol. Alkohol (WILLCOX, *Am.* **32**, 458). Nadeln. F: 54°. Zersetzt sich bei 200°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kalilauge in Dimethylanilin und äthylschwefelsaures Kalium zerlegt. — Saures Oxalat $C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Tafeln. F: 139—140° (HARRIES, *B.* **27**, 701 Anm.), 141° (ANSELMINO, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **13**, 497, 499; *C.* **1904** I, 505), 144° (TAUSSIG, *M.* **25**, 384 Anm. 3). Sehr leicht löslich in Wasser unter Abspaltung von Dimethylanilin (T.). Zerfällt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in CO, CO_2, Wasser und Dimethylanilin (T.). — Phenylschwefelsaures Salz $C_8H_{11}N + C_6H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Aus Phenol und Dimethylanilin-Schwefeltrioxyd (s. o.) (WILLCOX, *Am.* **32**, 459). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch wäßr. Kalilauge quantitativ in Dimethylanilin und phenylschwefelsaures Kalium gespalten. — Pikrat. Gelbe körnige Krystalle. F: 142°; löslich in Benzol von 20° zu 0,20% (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1024). — Salz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) (Bd. VI, S. 617) $C_8H_{11}N + C_{10}H_6O_5N_2$. Gelblichbraune Krystalle. F: 115°; löslich in 8580 Tln. Wasser von 20°, in 455 Tln. siedendem Wasser, in 255 Tln. kaltem Alkohol, 10 Tln. heißem Alkohol, in 67,5 Tln. Äther, in 9 Tln. CS_2, unlöslich in Benzol (NORTON, SMITH, *Am. Soc.* **19**, 929). — Salz der 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxalylsäure-(3) (Bd. X, S. 901) $C_8H_{11}N + C_8H_6O_6$. Braune Krystalle (aus Methylalkohol). F: 151,5° (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1336). — Salz der $\alpha.\beta$-Dibrom-hydrozimtsäure-p-sulfonsäure (Bd. XI, S. 399) $C_8H_{11}N + C_9H_8O_5Br_2S$. Prismen. F: 150° (MOORE, *Am. Soc.* **25**, 627).

Verbindung $C_{16}H_{22}N_2Cl_2Hg = 2C_8H_{11}N + HgCl_2$ (?). *B.* Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. $HgCl_2$ und 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin, wobei sich die Temperatur auf 44° erhöht (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 150). Graugrünes Pulver. — Verbindung $C_{16}H_{24}N_2Cl_4Hg = 2C_8H_{11}N + 2HCl + HgCl_2$ (?). *B.* Beim Zusatz einer wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. $HgCl_2$ zur alkoh. Lösung von 4 Mol.-Gew. Dimethylanilin, neben der Verbindung $2C_8H_{11}N + HgCl_2 + HgO$ (?) (s. u.) (KLEIN, *B.* **11**, 1743). Tafeln (aus Wasser). F: 149° (unkorr.). Schwer löslich in Äther und heißem Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol. — Verbindung $C_{16}H_{22}ON_2Cl_2Hg_2 = 2C_8H_{11}N + HgCl_2 + HgO$ (?). *B.* Bei Zusatz einer wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. $HgCl_2$ zu einer alkoh. Lösung von 4 Mol.-Gew. Dimethylanilin, neben der Verbindung $2C_8H_{11}N + 2HCl + HgCl_2$ (?) (s. o.) (KLEIN, *B.* **11**, 1743). Blättchen (aus Benzol). Unschmelzbar. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, etwas in Äther, reichlich in Benzol. — $3C_8H_{11}N + 2SiF_4$ (bei 100°). Krystallinisch (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 175). — $C_8H_{11}N + HCl + SnCl_2 + {}^1/_2H_2O$ (RICHARDSON, ADAMS, *Am.* **22**, 447). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + SnCl_4$. *B.* Aus wasserfreiem Zinntetrachlorid und Dimethylanilin (HANDMANN, *B.* **10**, 403). Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 476; *J.* **1882**, 523; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 192). — $2C_8H_{11}N + 2HSCN + Sn(SCN)_4$. *B.* Beim Hinzufügen von Dimethylanilin in verd. Salpetersäure zu einer konz. wäßr. Lösung von Natriumchlorostannat und Natriumrhodanid (WEINLAND, BARNES, *Z. a. Ch.* **62**, 262). Schwach gelbe, vierseitige Blättchen (aus Äther). Zerfließt in Äther, ohne sich darin zu lösen; sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton. — $2C_8H_{11}N + HCl + BiCl_3$. Prismen. Sehr wenig löslich in kalter verd. Salzsäure, kaltem Alkohol; wird von Wasser nur langsam zersetzt (VANINO, HAUSER, *B.* **35**, 666). — $2C_8H_{11}N + 2HI + BiI_3$. Rote Krystalle. Verliert beim Umkrystallisieren aus alkoh. Jodwasserstoffsäure jodwasserstoffsaures Dimethylanilin und geht dabei in das Salz $4C_8H_{11}N + 4HI + 3BiI_3$ (S. 155) über (KRAUT, NEUGEBAUER, *A.* **210**, 324). Bei anhaltendem Waschen mit 15%igem Alkohol entsteht das Salz $C_8H_{11}N + HI + BiI_3$ (S. 155) (K., N.). — $3C_8H_{11}N + 3HI + 2BiI_3$. Rote Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus alkoh. Jodwasserstoff-

säure entsteht das Salz $C_8H_{11}N + HI + BiI_3$ (s. u.) (K., N., *A.* **210**, 325). — $4C_8H_{11}N + 4HI + 3BiI_3$. Rote Krystalle (K., N.). — $6C_8H_{11}N + 6HI + 5BiI_3$ (K., N.). — $C_8H_{11}N + HI + BiI_3$. Rote Krystalle (K., N.). — $2C_8H_{11}N + H_4Fe(CN)_6$. *B.* Beim Fällen der sauren, sehr verd. wäßr. Lösung eines Dimethylanilinsalzes mit Kaliumferrocyanid (E. FISCHER, *A.* **190**, 184, 185; WALKER, *Am. Soc.* 17, 928). Blättchen. Krystallisiert mit $2H_2O$ (EISENBERG, *A.* **205**, 266). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E. F.) und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol (EI.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Tafeln (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 706), orangerote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol) (EMDE, *Ar.* **247**, 78). Zersetzt sich bei 173° unter starkem Aufblähen; leichter löslich in Wasser als das entsprechende Salz des Monomethylanilins; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (E.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rubinrote Säulen (R., ST., *B.* **16**, 29). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Braunrote Nadeln. Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 476; *J.* **1882**, 523; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 193). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (H.).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Dimethylanilin.

Bis-dimethylanilin $C_{16}H_{22}N_2$. *B.* Bei 3—4-wöchiger Einw. von Stickoxyd (dargestellt aus Salpetersäure und Kupfer) auf 500 g Dimethylanilin, gelöst in 510 g absol. Alkohol, neben einem violetten Farbstoff $C_{16}H_{22}O_3N_3$(?) (s. u.) (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 2137, 2139). Beim Erwärmen von salzsaurem Dimethylanilinoxyd in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 75—80°, neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, LEYDEN, *B.* **34**, 17, 20). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 172° (B., LEY.), 173° (LI., LA.). Der Schmelzfluß ist farblos (B., LEY.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Ligroin (B., LEY.). Farbreaktionen: B., LEY. — $C_{16}H_{22}N_2 + 2HCl$. Krystallinisch (LI., LA.). — $C_{16}H_{22}N_2 + 3HCl + PtCl_4$. Nädelchen. Unlöslich in Wasser; wird von Alkohol reduziert (LI., LA.).

Violetter Farbstoff $C_{16}H_{22}O_3N_3$ (?). *B.* Bei 3—4-wöchiger Einw. von Stickoxyd (dargestellt aus Salpetersäure und Kupfer) auf 500 g Dimethylanilin, gelöst in 510 g absol. Alkohol, neben Bis-dimethylanilin (s. o.) (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 2137, 2140). — Grüne Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. — Bildet mit HI ein amorphes, in Wasser unlösliches Salz.

Verbindung $C_{24}H_{12}N_2Cl_{18}$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer zuerst mit Chlorwasserstoff, dann mit Chlor gesättigten 30%igen Lösung von Dimethylanilin in Benzol mit überschüssigem Chlorstickstoff, gelöst in Benzol, im Dunkeln (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2648; **31**, 247). — Krystalle (aus Petroläther + Alkohol). F: 117°. Unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu 2.4.6-Trichlor-methylanilin (Syst. No. 1670) reduziert. Mit alkoh. Alkalilauge entsteht neben anderen Produkten 2.3.4.6-Tetrachlor-anilin (Syst. No. 1670), beim Kochen mit absol. Alkohol dagegen Methylamin.

Verbindung $C_{16}H_{22}ON_2Cl_2S$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid und 3 Mol.-Gew. Dimethylanilin in abgekühlter, stark verd. Petrolätherlösung (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 141). — Dunkelrote, sehr hygroskopische Krystalle. Färbt sich bei 80° grün und schmilzt unter Zersetzung bei 100°; unlöslich in Petroläther, Äther und Benzol (M., SCH.). — Leicht zersetzbar durch Wasser und Alkohol (M., SCH.). Durch Zersetzung mit Eiswasser entstehen neben salzsaurem Dimethylanilin Dimethylanilinsulfinsäure (Syst. No. 1921) und eine ihr isomere Verbindung $C_8H_{11}O_2NS$ (s. u.) (M., SCH.); mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfid (F: 126°) (Syst. No. 1853) und eine bei 257° schmelzende Dimethylanilinsulfonsäure (Syst. No. 1923) (M., SCH.; vgl. M., GODCHAUX, *B.* **23**, 555).

Verbindung $C_8H_{11}O_2NS$. *B.* Entsteht neben Dimethylanilinsulfinsäure (Syst. No. 1921) beim Zersetzen der Verbindung $C_{16}H_{22}ON_2Cl_2S$ (s. o.) mittels Eiswassers (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 145). — Gelbes amorphes Pulver. F: 126° (Zers.). Färbt sich an der Luft und im Exsiccator unter Abgabe von SO_2 heller. — Wird beim Kochen mit Wasser in SO_2, Dimethylanilin und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfoxyd $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2SO$ (Syst. No. 1853) zerlegt. Beim Kochen mit Alkalien erfolgt unter Abscheidung von Dimethylanilin Lösung.

Verbindung $C_{23}H_{25}O_3N_3$(?). *B.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit p-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) auf freier Flamme bis zum beginnenden Sieden, neben Methylviolett (WEDEKIND, GONSWA, *A.* **307**, 283, 288). — Hellgelbe, mitunter krystallinische Substanz. Unbeständig. Beginnt bei 80° zu sintern, schmilzt zwischen 100° und 105°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Schwache Base. — Pikrat $C_{23}H_{25}O_3N_3 + C_6H_3O_7N_3 + CHCl_3$ (?). Grünes Pulver (aus Chloroform durch Äther-Ligroin).

Base $C_{17}H_{24}N_2$. *B.* Entsteht neben 4-Dimethylamino-triphenylmethan (vgl. O. FISCHER, *B.* **12**, 1690; *A.* **206**, 116; DOEBNER, PETSCHOW, *A.* **242**, 341) beim Erhitzen von Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) mit Dimethylanilin (PAULY, *A.* **187**, 213). — Weiße Blättchen

(aus Alkohol). — Hydrochlorid. Leicht lösliche Säulen (PAU.). — $2C_{17}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes, schwer lösliches Pulver (PAU.).

Verbindung $C_{30}H_{24}O_2N_4$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol und ebullioskopisch in Chloroform bestimmt. *B.* Durch Einw. von Knallquecksilber auf Dimethylanilin bei 160—170°, neben 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und anderen, vorwiegend harzigen Produkten (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 2036). — Gelbe Krystalle. F: 208°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Benzol und CS_2, schwer in Alkohol und Äther. — Bei der Einw. von salpetriger Säure entstehen zwei isomere Dinitroderivate $C_{20}H_{22}O_6N_6$ (s. u.). — $C_{20}H_{24}O_2N_4 + 2HCl$. Farblose Krystalle. — Pikrat $C_{20}H_{24}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 192°. — $C_{20}H_{24}O_2N_4 + 2HCl + HgCl_2$. Weiße Nadeln (aus Wasser). — $C_{20}H_{24}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus verd. Salzsäure).

α-Dinitroderivat $C_{20}H_{22}O_6N_6 = C_{20}H_{22}O_2N_4(NO_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung der Verbindung $C_{20}H_{24}O_2N_4$ (s. o.) in verd. Salzsäure mit einer Lösung von Kaliumnitrit in Wasser, neben dem β-Dinitroderivat; man trennt die beiden Isomeren durch Behandeln mit einer heißen Mischung von Chloroform mit wenig Alkohol, worin nur das α-Dinitroderivat löslich ist (SCH., *B.*, *B.* **34**, 2039). — Krystalle (aus Chloroform durch Äther). F: 201—202°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, CS_2, Ligroin.

β-Dinitroderivat $C_{20}H_{22}O_6N_6 = C_{20}H_{22}O_2N_4(NO_2)_2$. *B.* Siehe beim α-Dinitroderivat. — Gelbe Nadeln (aus Chloroform durch Alkohol oder Äther). F: 225°; ziemlich löslich in heißem Aceton, sonst schwer löslich (SCH., *B.*, *B.* **34**, 2039).

Verbindung $C_{30}H_{30}ON_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzil (Bd. VII, S. 747) und 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ (HALLER, GUYOT, *C. r.* **144**, 948). — Blaßgelbe Nadeln. F: 214°.

Verbindung $C_{36}H_{34}ON_2$ vom Schmelzpunkt 186°. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) und 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ neben einem Isomeren vom Schmelzpunkt 226° (s. u.) (H., G., *C. r.* **144**, 948). — Farblose Krystalle. F: 186°.

Verbindung $C_{36}H_{34}ON_2$ vom Schmelzpunkt 226°. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1.2-Dibenzoylbenzol (Bd. VII, S. 828) und 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$, neben einem Isomeren vom Schmelzpunkt 186° (s. o.) (H., G., *C. r.* **144**, 948). — Farblose Krystalle. F: 226°.

Verbindung $C_{23}H_{32}N_2$. *B.* Entsteht neben p-Dimethylamino-önanthophenon $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1873) beim Übergießen eines Gemisches aus 240 g Dimethylanilin und 240 g $ZnCl_2$ mit 100 g Önanthsäurechlorid (Bd. II, S. 340); man gießt das Einwirkungsprodukt in Wasser, hebt die gefällte Ölschicht ab und destilliert daraus das freie Dimethylanilin ab; der Rückstand wird in dem gleichen Volumen konz. Salzsäure gelöst und durch Zusatz des 40—50-fachen Volumens Wasser das p-Dimethylamino-önanthophenon gefällt; das saure Filtrat übersättigt man mit NaOH und vermischt die abgeschiedene und abgehobene Ölschicht mit dem gleichen Volumen Alkohol (AUGER, *Bl.* [2] **47**, 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72,5°. Kp_{15}: 278°. — Wird durch Eisenchlorid leicht zu der Verbindung $C_{23}H_{31}N_2Cl$ (s. u.) oxydiert. — $C_{23}H_{32}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag.

Verbindung $C_{25}H_{38}N_2I_2 = C_{23}H_{32}N_2 + 2CH_3I$. *B.* Aus der Verbindung $C_{23}H_{32}N_2$ (s. o.) und CH_3I im geschlossenen Rohr bei 100° (AU., *Bl.* [2] **47**, 46). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in seine Komponenten. Schmeckt sehr bitter.

Verbindung $C_{23}H_{31}N_2Cl$. *B.* Man übergießt 1 Tl. der Verbindung $C_{23}H_{32}N_2$ (s. o. mit 200 Tln. Wasser, fügt Eisenchlorid hinzu und fällt mit NaCl (AUGER, *Bl.* [2] **47**, 46). — Bronzeglänzende, mikroskopische Blättchen, die sich sehr leicht mit indigblauer Farbe in Wasser lösen. — Wird durch Reduktionsmittel in die Verbindung $C_{23}H_{32}N_2$ zurückverwandelt. Durch überschüssige Säure wird die blaue Farbe der wäßr. Lösung zerstört, durch Wasser oder Alkalien aber wieder hergestellt. Färbt tannierte Seide und Baumwolle lebhaft blau.

Verbindung $C_{23}H_{31}N_2I$. *B.* Durch Versetzen der wäßr. Lösung der Verbindung $C_{23}H_{31}N_2Cl$ (s. o.) mit einem Überschuß von Kaliumjodid (AUGER, *Bl.* [2] **47**, 46). — Grünglänzende Prismen (aus verd. Alkohol).

Dimethylanilinoxyd $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2O$. *B.* Bei der Behandlung von Dimethylanilin mit Wasserstoffsuperoxyd (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 346, 1890). — *Darst.* 100 g Dimethylanilin werden mit 2500 g 3,2%igem Wasserstoffsuperoxyd, welches mit Magnesia neutralisiert ist, 5 Stdn. bei 60—70° geschüttelt; die ausgeätherte Flüssig-

keit liefert mit Pikrinsäure das Pikrat des Dimethylanilinoxyds (B., LEYDEN, *B.* 34, 16). Man trägt 50 g Dimethylanilin in 890 ccm einer schwach sauren Lösung von Sulfomonopersäure (enthaltend 7 g aktiven Sauerstoff) unter Eiskühlung ein; nach einstündigem Stehen schüttelt man die Flüssigkeit mit Äther aus, um etwas Nitrobenzol zu entfernen, alkalisiert dann vorsichtig mit 33%iger Natronlauge und dampft am nächsten Tage auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Ölabscheidung ein; aus der konz. Flüssigkeit wird durch Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat das Dimethylanilinoxyd als Öl ausgeschieden (B., RUDOLF, *B.* 35, 1082; vgl. *B.* 39, 4287). — Glasglänzende, intensiv bitter schmeckende Prismen, die an der Luft zerfließen. F: 152—153°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Äther und Petroläther (B., T., *B.* 32, 344, 348). Beim Erhitzen der Base oder des Hydrochlorids entstehen: Anilin, Monomethylanilin, Dimethylanilin, Bis-dimethylanilin (S. 155), 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyläther $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2O$ (Syst. No. 1846), Formaldehyd, Ameisensäure, 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787), N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin (Syst. No. 1786), p- und o-Dimethylamino-phenol, p-Amino-phenol, Hydrochinon u. andere Produkte (B., L., *B.* 34, 12). Beim Vermischen einer Lösung von Dimethylanilinoxyd in absol. Alkohol mit einer Lösung von Jod in Äther oder beim Einleiten von Jodwasserstoff in die Lösung von Dimethylanilinoxyd in Chloroformlösung wird die Verbindung $2C_8H_{11}ON+3I$ (s. u.) erhalten (B., T., *B.* 32, 1900). Dimethylanilinoxyd scheidet aus einer neutralen Kaliumjodidlösung zunächst kein Jod ab; diese Abscheidung erfolgt aber allmählich nach Zusatz von Ferrosulfat (B., T., *B.* 32, 346). Bei der Reduktion von Dimethylanilinoxyd mit Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Salzsäure oder Schwefelammonium wird Dimethylanilin erhalten (B., T., *B.* 32, 345, 351). Beim Einleiten von SO_2 in die wäßr. Lösung von Dimethylanilinoxyd bei 0° entstehen Dimethylanilin, Dimethylanilin-o- und -p-sulfonsäure (Syst. No. 1923), sowie etwas o-Dimethylamino-phenol und vielleicht eine Sulfonsäure des letzteren (B., T., *B.* 32, 1883, 1891; vgl. B., RISING, *B.* 34, 246). Analog wirkt salpetrige Säure unter Bildung von o- und p-Nitro-dimethylanilin (Syst. No. 1671), etwas p-Nitroso-dimethylanilin (Syst. No. 1671) und N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin (Syst. No. 1786) (B., T., *B.* 32, 1885, 1896). Die alkal.-wäßr. Lösung von Dimethylanilinoxyd kann längere Zeit ohne merkbare Veränderung gekocht werden (B., T., *B.* 32, 346). Beim Zufügen von Methyljodid zur alkoh. Lösung von Dimethylanilinoxyd entstehen Dimethylanilin und dessen Hydrojodid, Ameisensäure, Trimethylphenylammoniumjodid (S. 159), die Verbindung $2C_8H_{11}ON+3I$ (s. u.) und Formaldehyd (B., T., *B.* 32, 1886, 1899). Von Dimethylanilin unterscheidet sich das Oxyd sehr wesentlich in seinem Verhalten dadurch, daß das p-ständige Wasserstoffatom nicht reaktionsfähig ist, daß also mit Diazoniumsalzen keine Azofarbstoffe, mit Formaldehyd keine Diphenylmethanderivate entstehen usw. (B., T., *B.* 32, 1890). Dimethylanilinoxyd verbindet sich nicht mit Blausäure, sondern polymerisiert diese zu Aminomalonitril (Bd. IV, S. 470) (B., RU., *B.* 35, 1083).

$2C_8H_{11}ON+3I$. *B.* Bei der Einwirkung von Methyljodid auf Dimethylanilinoxyd, neben anderen Produkten (B., T., *B.* 32, 1899). Aus Dimethylanilinoxyd und Jod in absol.-alkoh.-äther. Lösung (B., T., *B.* 32, 1900). Beim Einleiten von Jodwasserstoff in die Lösung von Dimethylanilinoxyd in Chloroform (B., T., *B.* 32, 1900). Prismen von stahlblauem, metallischem Schimmer, die bei 100° schmelzen und bei 102° lebhaft aufschäumen; sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und heißem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther; Natronlauge löst unter Zersetzung. Wandelt sich innerhalb 8—10 Tagen in eine schwarze, zähe Masse um (B., T., *B.* 32, 1900, 1901).

$C_8H_{11}ON+HCl$. Zerfließliche wasserhelle Säulen oder Nadeln (aus Aceton + Benzol). F: 124—125°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und $CHCl_3$; schmeckt intensiv bitter und zugleich säuerlich (B., T., *B.* 32, 349). — Pikrat $C_8H_{11}ON+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Chloroform) mit violettem Oberflächenschimmer; monoklin (GRUBENMANN, *B.* 32, 349; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 152). Sintert bei 135°, schmilzt bei 137—138° zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit, die wenige Grade höher aufschäumt; leicht löslich in siedendem Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Benzol (B., T., *B.* 32, 349). — $C_8H_{11}ON+HCl+AuCl_3$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Aceton, sehr wenig in Benzol und Petroläther. Äther verwandelt die Krystalle, ohne sie zu lösen, in ein Öl (B., T., *B.* 32, 351). — $2C_8H_{11}ON+H_4Fe(CN)_6$. Krystalle. Beginnt, in ein auf 115° vorgewärmtes Bad getaucht, bei etwa 134°, sich dunkel zu färben, und verpufft bei 144,5°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (B., T., *B.* 32, 351). — $2C_8H_{11}ON+2HCl+PtCl_4$. Orangerote Tafeln oder Säulen. Rhombisch (GRUBENMANN), schmilzt lufttrocken bei 95—100° und, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 136—137°; zersetzt sich bei ca. 146° unter Aufschäumen; sehr leicht löslich in heißem Wasser (B., T., *B.* 32, 350).

Trimethylphenylammoniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht: Beim Einleiten von aus 30 g Methylalkohol, 10 g amorphem Phosphor und 80 g Brom entwickeltem Methylbromid in die äther. Lösung von 30 g Dimethylanilin (BISCHOFF, *B.* 31, 3017). Durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Dimethylanilin mit Methylalkohol

(SCHLIOM, *J. pr.* [2] 85, 253, 254). Aus Dimethylanilin und Bromcyan, neben Methylphenylcyanamid (Syst. No. 1639) (v. BRAUN, *B.* 33, 1448; SCHOLL, NÖRR, *B.* 33, 1553). Bei ungemäßigter Einw. von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin auf 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283), neben Methyl-phenacyl-anilin (Syst. No. 1873) (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 842; 14, 984) und Diphenacyl-anilin (Syst. No. 1873) (v. BRAUN, *B.* 41, 2143). Bei der Einw. von 1 Tl. Acetylbromid auf 2 Tle. Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur, neben N-Methyl-acetanilid (Syst. No. 1607) (STAEDEL, *B.* 19, 1947). Aus Bromacetonitril und Dimethylanilin auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* 41, 2121). Aus α-Brom-propionsäureäthylester und Dimethylanilin bei 125—130°, neben α-Methylanilino-propionsäure-äthylester (Syst. No. 1647) (BI., *B.* 31, 3017). Zur Darstellung des Jodids schüttelt man 1 Mol.-Gew. Anilin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. Ätzkali in wäßr. Lösung (PAWLINOW, Ж. 13, 448; *B.* 14, 2074). Das Jodid wird ferner erhalten: Bei der Einw. von Methyljodid auf Dimethylanilin (LAUTH, *Bl.* [2] 7, 448) oder (neben anderen Produkten) auf Dimethylanilinoxyd (S. 156) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* 32, 1899). Aus 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. ω-Jod-acetophenon (Bd. VII, S. 286) bei 100°, neben Methyl-phenacyl-anilin (Syst. No. 1873) (v. BRAUN, *B.* 41, 2143). Aus 1 Mol.-Gew. Methylanilino-essigsäure-nitril (Syst. No. 1646) und 2 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100°, neben Jodacetonitril (v. BRAUN, *B.* 41, 2135). Beim Erhitzen von Dimethyl-cyanmethyl-phenyl-ammoniumjodid (Syst. No. 1646) auf 100°, neben Jodacetonitril und Methylanilino-essigsäure-nitril (Syst. No. 1646) (v. BR., *B.* 41, 2134). Beim Erwärmen von α-Methylanilino-propionsäure-nitril (Syst. No. 1647) mit Methyljodid auf dem Wasserbade, neben HCN und einer harzigen jodhaltigen Verbindung (v. BR., *B.* 41, 2139). Beim Erhitzen von Dimethyl-carbomethoxymethyl-phenyl-ammoniumjodid oder Dimethyl-carbäthoxymethyl-phenyl-ammoniumjodid (Syst. No. 1646) auf 125—140°, neben Methylanilino-essigsäure-methylester bezw. -äthylester (Syst. No. 1646) und Jodessigsäure-methylester bezw. -äthylester (WEDEKIND, *B.* 35, 768, 771). Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Behandeln von Dimethylanilin mit Dimethylsulfat in Benzollösung (KLASON, LUNDVALL, *B.* 13, 1703). Das Trimethylphenylammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure entsteht durch Erhitzen von Dimethylanilin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester (Höchster Farbw., D.R.P. 112177; *Frdl.* 6, 79). — Die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Zersetzen mit Silberoxyd (LAUTH, *Bl.* [2] 7, 448) oder durch Behandeln mit Bleioxyd und Schwefelsäure und Zersetzen des gebildeten Sulfats mit Bariumhydroxyd (PAWLINOW, Ж. 13, 448; *B.* 14, 2074).

Die freie Base ist krystallinisch, zerfließlich, stark kaustisch und von sehr bitterem Geschmack (LAUTH). Beim Erhitzen der freien Base wird Dimethylanilin abgespalten (LAUTH; COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 777). Das Chlorid spaltet sich beim Erhitzen über 300° quantitativ in Dimethylanilin und Methylchlorid (COL., SCHRY., *Soc.* 57, 777). Das Bromid zerfällt bei 240° teilweise in Dimethylanilin und Methylbromid (SCHOLL, NÖRR, *B.* 33, 1553). Das Jodid liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 220—230° Dimethyl-o-toluidin, Dimethyl-p-toluidin, Methyl-vic.-m-xylidin und Dimethyl-vic.-m-xylidin (A. W. HOFMANN, *B.* 5, 705, 707; vgl. THOMSEN, *B.* 10, 1585; E. FISCHER, WINDAUS, *B.* 33, 347); beim Erhitzen des Jodids im geschlossenen Rohr auf 335° entsteht als Hauptprodukt Mesidin (A. W. HOFMANN, *B.* 5, 715; 6, 61); daneben bilden sich in geringen Mengen 2.3.4.5.6-Pentamethyl-anilin und Hexamethylbenzol (A. W. HOF., *B.* 5, 721; vgl. *B.* 13, 1729; 18, 1821). Zur Theorie der HOFMANNschen Reaktion vgl. MICHAEL, *B.* 14, 2107 Anm. 3. Bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung des Jodids an einer Bleikathode entstehen Benzol und Trimethylamin (EMMERT, *B.* 42, 1509). Die Base bezw. ihr Jodid bildet mit Jod in Alkohol die Perjodide $C_9H_{14}N\cdot I + 2I$, $C_9H_{14}N\cdot I + 4I$ (DAFERT, *M.* 4, 497, 499) und $C_9H_{14}N\cdot I + 6I$ (GEUTHER, *A.* 240, 67, 70). Das Jodid zerfällt beim Destillieren im trocknen Chlorwasserstoffstrome glatt in salzsaures Dimethylanilin und Methyljodid (MERRILL, *J. pr.* [2] 17, 286). Bei längerem Kochen mit konz. Kalilauge wird das Jodid in Dimethylanilin, KI und Methylalkohol gespalten (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 621). Verhalten des Jodids beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 28, 1067. Das Trimethylphenylammoniumsalz der p-Toluolsulfinsäure (hergestellt aus Trimethylphenylammoniumjodid und p-toluolsulfinsaurem Kalium) liefert beim Erhitzen Methyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 417) und Dimethylanilin (E. v. MEYER, *C.* 1909 II, 1800). Ist sehr giftig (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* 9, 477).

Salze. Chlorid $C_9H_{14}N\cdot Cl$. *B.* Aus Trimethylphenylammoniumjodid (S. 159) und feuchtem Silberchlorid (LEY, ULRICH, *B.* 42, 3441). Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr hygroskopisch; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform (LEY, U.). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: HANTZSCH, *B.* 31, 2057. Lichtabsorption: LEY., U. Verhalten beim Erhitzen s. oben. — $C_9H_{14}N\cdot Cl + ICl$. *B.* Bei der Einw. von Jodmonochlorid in salzsaurer Lösung auf eine wäßr. Lösung von Trimethylphenylammoniumjodid, neben der Verbindung $C_9H_{14}N\cdot I + 2I$ (S. 159) (SAMTLEBEN, *B.* 31, 1146). Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 118°; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$; liefert beim Verreiben mit wäßr. Ammoniak einen schwarzen, jodhaltigen, getrocknet sehr explosiven Körper (SA.). — Bromid $C_9H_{14}N\cdot Br$. Hygroskopische, bitter schmeckende Prismen

(aus Alkohol) (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1553). F: 210° (Zers.) (v. BRAUN, *B.* **33**, 1448), 213—214°; unlöslich in Äther (SCH., N.). Zerfall beim Erhitzen s. S. 158. — $C_9H_{14}N \cdot Br + 2Br$. *B.* Aus Trimethylphenylammoniumbromid und Brom (TAFEL, *B.* **31**, 1349). Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (unscharf); geht beim gelinden Erwärmen seiner Acetonlösung wieder in das Salz $C_9H_{14}N \cdot Br$ über (TA.). — $C_9H_{14}N \cdot Br + 4Br$. *B.* Aus 1 Tl. Trimethylphenylammoniumbromid und 3 Tln. Brom in Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 217). Bläulichrote Prismen. F: 40°. Geht leicht in das Salz $C_9H_{14}N \cdot Br + 2Br$ über. — Jodid $C_9H_{14}N \cdot I$. Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 210° bezw. 212° (WILLSTÄTTER, HOCHEDER, HUG, *A.* **371**, 27); schmilzt unter Verflüchtigung bei 220° (JONES, HILL, *Soc.* **91**, 2088); sintert bei etwa 220° (WEDEKIND, *B.* **35**, 771; EMDE, *Ar.* **247**, 385); zersetzt sich bei 228—229° (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1899) und verflüchtigt sich vollständig bei ca. 230° (EMDE), 230—232° (WE.). 1 Tl. löst sich bei 8,2° in 45,5 Tln. Alkohol (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* **224**, 352). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 1,1 g (JONES, HILL, *Soc.* **91**, 2088). Unlöslich in Chloroform (BAM., TSCH.). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3441. Schmelzkurve der Gemische von Trimethylphenylammoniumjodid mit Jod: OLIVARI, *R. A. L.* [5] 17 II, 720. Bei der Einw. von Jodmonochlorid in salzsaurer Lösung auf eine wäßr. Lösung des Jodids werden die Salze $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl$ und $C_9H_{14}N \cdot I + 2I$ erhalten (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1146). Über Bildung von Perjodiden mit Jod in alkoh. Lösung s. beim Trimethylphenylammoniumhydroxyd, S. 158. Verhalten beim Destillieren im Chlorwasserstoffstrom s. S. 158. Wirkt stark giftig (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **9**, 478). — $C_9H_{14}N \cdot I + 2I$. *B.* Aus Trimethylphenylammoniumjodid in wäßr. Lösung beim Zusetzen einer berechneten Menge Jod in Alkohol (DAFERT, *M.* **4**, 500) oder beim Behandeln mit Jodmonochlorid in salzsaurer Lösung neben der Verbindung $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl$ (S. 158) (SA., *B.* **31**, 1146). Aus der Verbindung $C_9H_{14}N \cdot I + 4I$ mit Äther (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 351). Rotbraune Nadeln (aus Alkohol) oder braune Tafeln. Rhombisch (LÜDECKE, *A.* **240**, 87). F: 115° (GEUTHER, *A.* **240**, 69), 116° (DA.; SA.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (DA.; SA.). Geht bei Einw. von Jodmonochlorid in die Verbindung $C_9H_{14}N \cdot Cl + ICl$ (S. 158) über (SA.). — $C_9H_{14}N \cdot I + 4I$. *B.* Durch Behandeln des Trimethylphenylammoniumjodids mit überschüssigem Jod in Alkohol (DA., *M.* **4**, 500). Aus der Verbindung $C_9H_{14}N \cdot I + 6I$ mit Äther (ST., *J. pr.* [2] **67**, 350). Moosgrüne Nadeln. Monoklin prismatisch (SCHORSCHMIDT, *M.* **4**, 501; LÜ., *A.* **240**, 87; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 193). F: 82° (GEU., *A.* **240**, 69), ca. 83° (ST.), 87° (DA.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (DA.). Gibt an reinen Äther 2I ab und bildet die Verbindung $C_9H_{14}N \cdot I + 2I$ (s. o.) (ST.). Wird durch gesättigte ätherische Jodlösung in die Verbindung $C_9H_{14}N \cdot I + 8I$ (s. u.) übergeführt (ST.). — $C_9H_{14}N \cdot I + 6I$. *B.* Aus Trimethylphenylammoniumjodid beim Behandeln mit in der Kälte mit Jod gesättigtem Alkohol (GEU., *A.* **240**, 67, 70). Aus der Verbindung $C_9H_{14}N \cdot I + 8I$ (s. u.) mit Äther (ST., *J. pr.* [2] **67**, 350). Blauviolettschwarze Tafeln. Wahrscheinlich monoklin (LÜ., *A.* **240**, 88). F: 64° (ST.), 65° (GEU.). Gibt an Äther 2I ab unter Bildung der Verbindung $C_9H_{14}N \cdot I + 4I$ (ST.). — $C_9H_{14}N \cdot I + 8I$. *B.* Aus der Verbindung $C_9H_{14}N \cdot I + 4I$ durch gesättigte äther. Jodlösung (ST., *J. pr.* [2] **67**, 350). Fast schwarzes Pulver. F: ca. 69° (ST.). Liefert mit reinem Äther die Verbindung $C_9H_{14}N \cdot I + 6I$ (s. o. (ST.). — Sulfat. Prismen (LAUTH, *Bl.* [2] 7, 449). — Dichromat $(C_9H_{14}N)_2Cr_2O_7$. Ziegelrote Nadeln (aus Wasser) (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* **224**, 352). Löslich in 200 Tln. kaltem Wasser; sehr leicht in heißem (LAUTH, *Bl.* [2] 7, 449). — Trichromat $(C_9H_{14}N)_2Cr_3O_{10}$. Krystalle. Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 479; *J.* **1882**, 510; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 194). Zersetzt sich über 100° unter Explosion (HJ.). — Nitrat. Weiße hygroskopische Krystallschuppen (EMDE, *Ar.* **247**, 385). — Pikrat. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (LAUTH, *Bl.* [2] 7, 449). — p-Toluolsulfonat. In Wasser löslich (Höchster Farbw., D.R.P. 112177; *Frdl.* **6**, 79).

$C_9H_{14}N \cdot Cl + AuCl_3$. Blätter (aus Wasser). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 153°; zersetzt sich oberhalb 200°; mäßig löslich in siedendem Wasser (EMDE, *Ar.* **247**, 385). — $2C_9H_{14}N \cdot I + ZnI_2$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 481; *J.* **1882**, 510). — $C_9H_{14}N \cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 186—188°; 1 Tl. löst sich bei 6,2° in 275,4 Tln. Wasser (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* **224**, 352). — $C_9H_{14}N \cdot Cl + 6HgCl_2$. Liefert, mit Äther behandelt, das Salz $C_9H_{14}N \cdot Cl + HgCl_2$ (s. o.) (ST., *J. pr.* [2] **66**, 473). — $2C_9H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (LUCCHETTI, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [3] **15**, 262; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 193). F: 216° (v. BRAUN, *B.* **41**, 2121, 2143). 1 Tl. löst sich bei 7,4° in 304,9 Tln. Wasser (HÜ., TÖ., ATH., *A.* **224**, 352).

Äthylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Anilin mit Äthylbromid (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 128). Durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Alkohol (KRELL bei A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 527). Bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Alkohol auf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Alkohol auf 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29; STAEDEL, D.R.P. 21241;

Frdl. 1, 21) Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Ameisensäureäthylester oder Essigsäureäthylester auf 225°, neben Diäthylanilin (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3072). Das Äthylanilinsalz der Benzolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Benzolsulfonsäureäthylester oder p-Toluolsulfonsäureäthylester auf 100° (Höchster Farbw., D.R.P. 112177; *Frdl.* **6**, 79; *C.* **1900 II**, 701). Äthylanilin entsteht in geringer Menge bei der elektrolytischen Reduktion von Acetanilid in schwefelsaurer Lösung (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 72). Durch Erhitzen von Acetanilid mit Natriumäthylat auf 250° im Druckrohr (NEF, *A.* **318**, 140; vgl. SEIFERT, *B.* **18**, 1356; BAUBIGNY, *C. r.* **103**, 150). Aus Ameisensäure-äthylanilid (erhalten aus Formanilid mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid und 1 Mol.-Gew. KOH in alkoh. Lösung) durch Erwärmen mit alkoh. Kali oder mit konz. Salzsäure (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1107). Aus der Verbindung $C_6H_5 \cdot N(:O)(O \cdot MgI) \cdot C_2H_5$, die man aus Nitrobenzol und Äthylmagnesiumjodid in Äther erhält, durch Wasser (ODDO, *R. A. L.* [5] **13 II**, 222; *G.* **34 II**, 439). — *Darst.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Anilin und Alkohol auf 180°; beim Erkalten krystallisieren etwa 70% Äthylanilin in Form des salzsauren Salzes aus (ULLMANNS Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 445). Zur Reindarstellung versetzt man 97 g technisches, ca. 85%iges Äthylanilin mit 65 ccm konz. Salzsäure, saugt das Hydrochlorid ab, zersetzt es mit Natronlauge und treibt die Base mit Wasserdampf über (BLUME, KLÖFFLER, *B.* **38**, 3276). Reindarstellung aus käuflichem Äthylanilin durch fraktionierte Behandlung mit Phthalsäureanhydrid: PIUTTI, *A.* **227**, 182. Reindarstellung durch Überführung in Essigsäure-äthylanilid und Verseifung desselben: ELSBACH, *B.* **15**, 690.

Äthylanilin ist flüssig. Erstarrt unterhalb —80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp_{760}: 204,0° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 606), 206° (korr.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1111); Kp_{500}: 187,5°; Kp_{250}: 163,8°; Kp_{100}: 136,8°; Kp_{50}: 119,1°; Kp_{25}: 102,5°; Kp_{10}: 83,8° (KA., *Ph. Ch.* **26**, 606). D_4^{20}: 0,9625 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10), 0,96315 (KA., *Ph. Ch.* **26**, 646); D_4^4: 0,9727; D_{15}^{15}: 0,9643; D_{25}^{25}: 0,9583 (PERKIN, *Soc.* **66**, 1208); $D_4^{20,4}$: 0,9620 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Wärmetönung beim Lösen in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1025, in Eisessig: ŚWIETOSŁAWSKI, Ж. **41**, 935; *C.* **1909 II**, 2145; *Ph. Ch.* **72**, 63. n_α^{20}: 1,54994; n_D^{20}: 1,55593; n_γ^{20}: 1,58761 (KA., *Ph. Ch.* **26**, 646), $n_\alpha^{20,4}$: 1,54939; $n_D^{20,4}$: 1,55558; $n_\gamma^{20,4}$: 1,58631 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Dispersion: KA., *Ph. Ch.* **26**, 654. Kompressibilität: RI., MA. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328; RI., MA. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 435. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1125,60 Cal., bei konstantem Druck: 1126,88 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **136**, 1038). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **69**, 1244. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **149**, 343. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 19°: $4{,}17 \times 10^{-10}$ (gemessen durch den colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **63**, 2126). Äthylanilin gibt mit Chlorkalklösung keine Violettfärbung (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 130).

Beim Durchleiten von Äthylanilindämpfen durch ein glühendes Rohr entstehen Spuren von Indol (BAEYER, CARO, *B.* **10**, 692, 1262). Bei der Oxydation von Äthylanilin mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen Nitro-, Azoxy- und Azobenzol, bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure außerdem Nitrosobenzol und wahrscheinlich Acetylphenylhydroxylamin (BAMBERGER, VUK, *B.* **35**, 707, 712). Äthylanilin wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen 160° und 180° glatt zu Äthylcyclohexylamin reduziert (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1258). Salzsaures Äthylanilin liefert beim Chlorieren 2.4.6-Trichlor-äthylanilin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 180204; *Frdl.* **8**, 103; *C.* **1907 I**, 682). Äthylanilin gibt mit Brom in Eisessig je nach den angewandten Mengen 4-Brom-, 2.4-Dibrom- und 2.4.6-Tribromäthylanilin (FRIES, *A.* **346**, 182; vgl. VAUBEL, *J. pr.* [2] **48**, 315; V., SCHEUER, *C.* **1905 I**, 812). Äthylanilin reagiert mit Schwefel bei 200—300° unter Bildung von Bis-benzthiazolyl $C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C \cdot C{<}^{N}_{S}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 4630) (LANG, *B.* **25**, 1903). Die Sulfurierung des Äthylanilins mit stark anhydridhaltiger Schwefelsäure bei gelinder Wärme liefert Äthylanilin-m-sulfonsäure, neben Äthylanilin-p-sulfonsäure (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 414; BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. SMYTH, *B.* **7**, 1241; DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* **74**, 303). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung von Äthylanilin in verd. Salzsäure oder bei der Einw. von Kaliumnitrit auf salzsaures Äthylanilin in wäßr. Lösung erhält man Äthylphenylnitrosamin $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1666) (GRIESS, *B.* **7**, 218). Wärmetönung bei der Nitrosaminbildung durch Einw. von nitrosen Gasen auf Äthylanilin: ŚWIETOSŁAWSKI, SCHTSCHEGOLEW, Ж. **41**, 603; *C.* **1909 II**, 1306. Bei längerem Einleiten von nitrosen Gasen (aus roher Salpetersäure $+ As_2O_3$) in die wäßr. Suspension oder alkoh. Lösung des Äthylanilins unter Kühlung entsteht Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2528, 2531). Beim Kochen von Äthylanilin mit verd. Salpetersäure entsteht Äthylamin (MATTHIESSEN, *A.* **111**, 87). Bei der Nitrierung von Äthylanilin, gelöst in viel konz. Schwefelsäure, mit 1 Mol.-Gew. HNO_3 unter guter Kühlung wird ein Gemisch von m-Nitro-

äthylanilin und p-Nitro-äthylanilin zu etwa gleichen Teilen gebildet (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 547; vgl. TINGLE, BLANCK, *Am.* **36**, 610; *Am. Soc.* **30**, 1593). Trägt man eine Lösung von 1 Tl. Äthylanilin in 5 Tln. Schwefelsäure in 15 Tle. Salpetersäure (D: 1,48) ein und erwärmt nach Ablauf der stürmischen Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man Äthyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin (Syst. No. 1671) (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 111). Salzsaures Äthylanilin geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300—330° in 4-Amino-1-äthyl-benzol über (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 527). Bromwasserstoffsaures Äthylanilin zerfällt bei schnellem Erhitzen in Anilin und Äthylbromid (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 132). Tropft man zu etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid unter guter Kühlung 2 Mol.-Gew. Äthylanilin, so entsteht neben salzsaurem Äthylanilin Phosphorigsäure-dichlorid-äthylanilid (Syst. No. 1667) (MICHAELIS, *A.* **326**, 220, 222). Über die Einw. von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf Äthylanilin in der Hitze vgl. LEMOULT, *C. r.* **139**, 979. Tropft man 3 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid zu 2 Mol.-Gew. Äthylanilin und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 150°, solange noch HCl entweicht, so erhält man Phosphorsäure-dichlorid-äthylanilid (MI., *A.* **326**, 253, 255). Bei 2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid mit 6 Mol.-Gew. Äthylanilin (RUDERT, *B.* **26**, 574) oder beim Erhitzen im Druckrohr auf 180° (MI., *A.* **326**, 256, 257) bildet sich Phosphorsäure-tris-äthylanilid. Läßt man 2 Mol.-Gew. Äthylanilin auf 1 Mol.-Gew. Phosphorsulfochlorid einwirken, so erhält man Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylanilid (MI., *A.* **326**, 257). Reaktionen des Äthylanilins mit Cuprisalzen: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **131**, 946. Äthylanilin gibt mit Quecksilberacetat in Alkohol p-Äthylamino-phenylquecksilberacetat (Syst. No. 2355) (RUSPAGGIARI, *G.* **23** II, 544; vgl. PICCININI, *G.* **24** II, 463; PESCI, *Z. a. Ch.* **15**, 219; *G.* **26** II, 450; DIMROTH, *B.* **35**, 2038).

Äthylanilin gibt mit Methyljodid Methyläthylanilin (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 152), mit Äthylbromid Diäthylanilin (A. W. H., *A.* **74**, 135), mit Benzylchlorid Äthylbenzylanilin (Syst. No. 1695) (FRIEDLÄNDER, *B.* **22**, 588). Beim Erwärmen von 4 Mol.-Gew. Äthylanilin mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid auf dem Wasserbade entsteht N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (Syst. No. 1662); analog erhält man mit Trimethylenbromid das N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin (FRÖHLICH, *B.* **40**, 764). 1 Mol.-Gew. 1.5-Dibrom-pentan liefert beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Äthylanilin Äthylphenylpiperidiniumbromid, neben N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin (v. BRAUN, *B.* **41**, 2162). Bei langem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Äthylanilin und Glykolchlorhydrin im Druckrohr auf 100° (LAUN, *B.* **17**, 677), besser beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Glykolchlorhydrin mit 2 Mol.-Gew. Äthylanilin unter Zusatz von Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 163043; *Frdl.* **8**, 392) erhält man β-Äthylanilino-äthylalkohol. Beim Schütteln von 2 Mol.-Gew. Äthylanilin mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd (FRÖHLICH, *B.* **40**, 763), zweckmäßig unter Zusatz einer Spur Natronlauge (v. BR., *B.* **41**, 2150) erhält man Bis-äthylanilino-methan vom Schmelzpunkt 76—77° (FRÖ.), 79° (v. BR.) (S. 186); beim Erwärmen der Komponenten in salzsaurer Lösung erhält man 4.4'-Bis-äthylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787), neben einem höhermolekularen Produkt (v. BR., *B.* **41**, 2151). Äthylanilin gibt, in salzsaurer Lösung mit dem aus salzsaurem Benzidin und Kaliumdichromat entstehenden Niederschlag und Formaldehyd behandelt, ein Benzidinderivat des p-Äthylamino-benzaldehyds, das durch Salzsäure leicht in diese Komponenten zerlegt werden kann (WALTER, D. R. P. 118567; *Frdl.* **6**, 131; *C.* **1901** I, 652). Äthylanilin gibt mit der äquimolekularen Menge Chloralhydrat Trichlormethyl-[4-äthylamino-phenyl]-carbinol (Syst. No. 1855) (BOESSNECK, *B.* **21**, 783). β-Naphthochinon liefert beim Erwärmen mit Äthylanilin in Alkohol 4-Äthylanilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1874) (ELSBACH, *B.* **15**, 691). Durch Erhitzen von Äthylanilin mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Ameisensäure auf 150—160° erhält man Ameisensäure-äthylanilid (NEF, *A.* **319**, 151). Diese Verbindung entsteht reichlich auch bei 5-stdg. Erwärmen mit nur 14,6%iger Ameisensäure auf dem Wasserbade (TOBIAS, *B.* **15**, 2866). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Äthylanilin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure erst auf 100°, dann auf 110—115° bildet sich Äthylanilinoessigsäure (Syst. No. 1646) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58276; *Frdl.* **3**, 276; vgl. HEUMANN, *B.* **24**, 978). Äthylanilin reagiert mit α-Brom-propionsäure-äthylester unter Bildung von α-Äthylanilino-propionsäure-äthylester (Syst. No. 1647) (BISCHOFF, *B.* **30**, 3178; **31**, 3026). Gibt mit α-Brom-propionylbromid in Äther (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 85212; *Frdl.* **4**, 1158; BISCH., *B.* **30**, 3180) oder Xylol (BISCH., *B.* **34**, 2130) α-Brom-propionsäure-äthylanilid (S. 251). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure mit 2 Mol.-Gew. Äthylanilin im Druckrohr auf 270° entsteht Bernsteinsäure-bis-äthylanilid (Syst. No. 1618) (PIUTTI, *G.* **19**, 160; vgl. AUWERS, HARGER, *A.* **292**, 193). Bernsteinsäureanhydrid reagiert mit Äthylanilin in heißem Chloroform unter Bildung von Bernsteinsäure-monoäthylanilid (AU., HA., *A.* **292**, 188, 193). Äthylanilin läßt sich durch Behandlung mit CH_3I, Mg und CO_2 in p-Äthylamino- und p-Methyläthylamino-benzoesäure überführen; bei Anwendung von C_2H_5I anstatt CH_3I entstehen p-Äthylamino- und p-Diäthylamino-benzoesäure und etwas o-Äthylamino-benzoesäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3748, 3749; HOU., FREUND, *B.* **42**, 4822, 4825). Äthylanilin gibt mit Phosgen in Chloroformlösung Chlorameisensäure-äthylanilid (MICHLER, *B.* **9**, 399), das beim Erhitzen mit Äthyl-

anilin auf ca. 130° N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff liefert (MICHLER, *B.* **9**, 712). Dem Phosgen analog reagiert Thiophosgen (BILLETER, *B.* **20**, 1629). Äthylanilin gibt mit Chlorcyan Äthylphenylcyanamid (CAHOURS, CLOËZ, *A.* **90**, 94). Läßt man auf Äthylanilin bei Gegenwart von alkoh. (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 808) oder konz. wäßr. (HELLER, MICHEL, *J. pr.* [2] **67**, 286) Ammoniak Schwefelkohlenstoff einwirken, so entsteht das Ammoniumsalz der N-Äthyl-N-phenyl-dithiocarbamidsäure (Syst. No. 1639). Läßt man eine alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Äthylanilin und 1 Mol.-Gew. CS_2 mehrere Tage mit Wasserstoffsuperoxyd stehen, so bildet sich N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid $[C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot]_2$ (Syst. No. 1639) (v. BRAUN, *B.* **35**, 821). Äthylanilin gibt beim Erhitzen seines — nicht näher beschriebenen — milchsauren Salzes oder beim Erhitzen mit Milchsäureäthylester, Lactylmilchsäure (Bd. III, S. 282) oder Lactid (Syst. No. 2759) auf 130—180° Milchsäure-äthylanilid (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D.R.P. 70250; *Frdl.* **3**, 911). Beim Erhitzen von 3 Teilen Äthylanilin mit 1 Teil β-Brom-lävulinsäure (Bd. III, S. 676) erhält man 2.3-Dimethyl-1-äthyl-indol (Syst. No. 3071) (WOLFF, *B.* **21**, 3363). Äthylanilin gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßrigem Alkohol N-Äthyl-diazoaminobenzol $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 1039; *Bl.* [3] **33**, 657). Gibt bei der Einw. von diazotiertem 4-Nitro-anilin das N-Äthyl-4-nitro-diazoaminobenzol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (BAMBERGER, *B.* **28**, 845; BAM., MEIMBERG, *B.* **26**, 1887; vgl. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45** [1912], 1143).

Bestimmung von Äthylanilin in Gemischen mit Anilin und Diäthylanilin: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 465.

Die Salze des Äthylanilins sind äußerst leicht löslich in Wasser (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 131). — $C_8H_{11}N + HCl$. Nadeln. F: 172—175° (REYNOLDS, *Soc.* **61**, 455), 176° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3178). — $C_8H_{11}N + HBr$. Tafeln (aus Alkohol) (A. W. Ho., *A.* **74**, 131). Rhombisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 474; *J.* **1882**, 522). F: 165—166° (BI.). Sublimiert bei gelindem Erwärmen (A. W. Ho., *A.* **74**, 132). — $C_8H_{11}N + HI$. Rhombisch (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [math.-naturw. Kl.]* **55** II [1867], 413).

Saures Oxalat $C_8H_{11}N + H_2C_2O_4$. Schmilzt bei 112—114°, bei langsamem Erhitzen bei 110° (HARRIES, *B.* **36**, 204, 3710). — Pikrat. Hellgelbes Krystallpulver. F: 132° (VIGNON, ÉVIEUX, *C. r.* **147**, 68).

$2C_8H_{11}N + AgNO_3$. Gelbliche rechtwinklige Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 416). — $2C_8H_{11}N + CdCl_2$. Krystalle. Löslich in Wasser unter Zersetzung (To.). — $2C_8H_{11}N + CdBr_2$. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (To.). — $x[C_8H_{11}N + HBr + CdBr_2] + y[C_6H_7N + HBr + CdBr_2]$. Isomorphe Mischung von Äthylanilinsalz und Anilinsalz. Rhombisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 474; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 153). — $2C_8H_{11}N + CdI_2$. Tafeln. Leichter löslich als die entsprechende Brom- und Chlorverbindung (To.). — $x[2C_8H_{11}N + 2HBr + SnBr_4] + y[2C_6H_7N + 2HBr + SnBr_4]$. Isomorphe Mischung von Äthylanilinsalz und Anilinsalz. Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 475; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 153, 203). — $2C_8H_{11}N + PdCl_2$. Sehr wenig löslicher gelber Niederschlag (GUTBIER, KRELL, *B.* **38**, 3871). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Braune Nadeln oder Blättchen (G., KR.). — $2C_8H_{11}N + PdBr_2$. Dunkelgelbe Nadeln (G., KR.). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Braune Nadeln (G., KR.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol (A. W. Ho., *A.* **74**, 132).

Verbindung von Äthylanilin mit 1.3.5-Trinitro-benzol. *B.* Durch Lösen von 1.3.5-Trinitro-benzol in überschüssigem Äthylanilin (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* **83**, 1342). Dunkelrote Nadeln. F: 55—56°. — Verbindung aus Äthylanilin, Aceton und schwefliger Säure $C_{11}H_{17}O_3NS$ s. S. 189.

[β-Chlor-äthyl]-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 3-Phenyl-oxazolidon-(2) (Syst. No. 4271) mit rauchender Salzsäure auf 170° im Druckrohr (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 31, 175). — $C_8H_{10}NCl + HCl$. Prismen. F: 158°.

Methyläthylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylanilin und Methyljodid (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 152). Aus Methylanilin und Äthyljodid (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1325). Aus Methyldiäthylphenylammoniumjodid durch Kochen mit Kalilauge (CL., How.). — Flüssig. Kp: 201° (CL., How.). — Gibt beim Durchleiten der Dämpfe durch ein glühendes Rohr wenig Indol (BAEYER, CARO, *B.* **10**, 1262). Gibt mit Brom in Eisessig p-Brommethyläthylanilin (CL., How.; HILL, *C.* **1907** II, 799). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder mit Chlorsulfonsäure Methyläthylanilin-sulfonsäure (Syst. No. 1923) (JONES, MILLINGTON, *C.* **1904** II, 952). Gibt mit Methyljodid Dimethyläthylphenylammoniumjodid, mit Äthyljodid Methyldiäthylphenylammoniumjodid (CL., How.). Liefert mit Jodacetonitril in der Kälte Äthylanilinoessigsäurenitril-jodmethylat (v. BRAUN, *B.* **41**, 2137). Methyläthylanilin gibt mit Bromcyan Äthylphenylcyanamid $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1639) (v. BRAUN, *B.* **33**, 1449). Gibt mit ω-Brom-acetophenon Methyläthylphenylphenacylammoniumbromid (WEDEKIND, *B.* **41**, 2805). Verwendung für Farbstoffe: *Schultz, Tab.*

No. 661. — Die Salze sind äußerst löslich (A. W. Hof.). — $C_9H_{13}N + HCl$. F: 114° (Claus, Hirzel, *B.* **19**, 2789). — $C_9H_{13}N + HI$. Blättchen (aus Alkohol). Löslich in Wasser; sublimierbar (Houben, Schottmüller, *B.* **42**, 3738).

Inaktives Methyläthylanilinoxyd $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(:O)$. *B.* Durch Oxydation von Methyläthylanilin mit H_2O_2 in wäßr. Lösung (Meisenheimer, *B.* **41**, 3972). — Farblose Prismen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Äther. Sehr hygroskopisch. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Farblose Nadeln (aus Alkohol und etwas Äther). F: 122—124° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. Krystallisiert aus Chloroform mit Krystallchloroform. Färbt sich beim Aufbewahren allmählich grün. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148° (Zers.).

Linksdrehendes Methyläthylanilinoxyd $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(:O)$. *B.* Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat entsteht, wenn man das salzsaure Salz des inaktiven Methyläthylanilinoxyds in Wasser mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber umsetzt, die vom AgCl abfiltrierte Lösung eindampft und den Rückstand wiederholt aus Essigester umkrystallisiert (Meisenheimer, *B.* **41**, 3973). — Die freie Base ist nicht bekannt. Das salzsaure Salz gibt mit Barytwasser eine linksdrehende Lösung. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Farblose Prismen. Schmilzt zwischen 90° und 95° (Zers.). Außerordentlich hygroskopisch. $[\alpha]_D$: —22° (0,283 g in 20 ccm Wasser). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148° (Zers.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. Farblose Nadeln (aus Essigester). F: 167—168° (Zers.) bei raschem Erhitzen. $[\alpha]_D$: +51° (0,462 g in 20 ccm Wasser).

Rechtsdrehendes Methyläthylanilinoxyd $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(:O)$. *B.* Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat wird erhalten, wenn man die Krystalle, die sich aus den Essigester-Mutterlaugen des reinen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonats des linksdrehenden Methyläthylanilinoxyds ausscheiden, in Wasser löst, die Lösung langsam verdunsten läßt und die Krystalle des α-Brom-[d-campher]-π-sulfonats des rechtsdrehenden Methyläthylanilinoxyds von den Krystallen des Salzes des linksdrehenden Methyläthylanilinoxyds durch Auslesen trennt (Meisenheimer, *B.* **41**, 3974). — Die freie Base ist nicht bekannt; das salzsaure Salz gibt mit Barytwasser eine rechtsdrehende Lösung. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Prismen (aus Amylalkohol + Äther). F: 90—95°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$: +17° (0,2787 g in 20 ccm Wasser). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. Prismen (aus Essigester). F: 151—153° (Zers.). $[\alpha]_D$: +67° (0,462 g in 20 ccm Wasser).

Dimethyläthylphenylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethylanilin und Äthyljodid (Claus, Rautenberg, *B.* **14**, 620; Hjortdahl, *Z. Kr.* **6**, 482; *J.* **1882**, 510) sowie sehr leicht aus Methyläthylanilin und Methyljodid (Claus, Howitz, *B.* **17**, 1325). Aus Äthylanilino-essigsäurenitril mit CH_3I im Überschuß bei 100° im geschlossenen Rohr (neben Jodacetonitril) (v. Braun, *B.* **41**, 2138). — Das Jodid liefert bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung an Bleikathode Benzol und Dimethyläthylamin (Emmert, *B.* **42**, 1509). Das Jodid spaltet beim Kochen mit konz. Kalilauge Dimethylanilin ab (Cl., R.; Cl., How.). Beim Erhitzen des Jodids mit CH_3I entsteht Trimethylphenylammoniumjodid (Jones, Hill, *Soc.* **91**, 2088). Wird das Jodid mit KCN erhitzt, so entstehen Methyläthylanilin und Acetonitril (E. v. Meyer, *C.* **1909** II, 1801). Wird das Jodid mit Phenolnatrium auf 150—300° erhitzt, so entstehen Methyläthylanilin und Anisol (E. v. M.). Das benzoesaure Salz, erhalten aus dem Jodid mit Kaliumbenzoat, liefert beim Erhitzen auf 300° Methyläthylanilin und Benzoesäuremethylester (E. v. M.). Das p-toluolsulfinsaure Salz, erhalten aus dem Jodid mit p-toluolsulfinsaurem Kalium, liefert beim Erhitzen Methyl-p-tolyl-sulfon und Methyläthylanilin (E. v. M.).

$C_{10}H_{16}N\cdot Cl + ICl_3$. *B.* Aus Dimethyläthylphenylammoniumjodid in Chloroform + Eisessig beim Einleiten von Chlor (Werner, *Soc.* **89**, 1638). Orangefarbiges Pulver. Schmilzt zwischen 90° und 110° allmählich unter Chlorentwicklung. — $C_{10}H_{16}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Triklin pinakoidal (Hj.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 194). F: 135° (v. Br.), 136° (Jo., Hi.). Sehr leicht löslich in Wasser (Hj.). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 45,1 g (Jo., Hi.). Dichten und Brechungsexponenten der Lösungen von Dimethyläthylphenylammoniumjodid in verschiedenen organischen Mitteln: Walden, *Ph. Ch.* **59**, 401. — $C_{10}H_{16}N\cdot I + 2I$. Dunkelviolette Blättchen. Hexagonal rhomboedrisch (Lüdecke, *A.* **240**, 89; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 151). F: 81° (Geuther, *A.* **240**, 70). — $C_{10}H_{16}N\cdot I + 4I$. Dunkelblaugrüne metallglänzende Blättchen. F: 50° (Geu.), 48° (Strömholm, *J. pr.* [2] **67**, 351). — $C_{10}H_{16}N\cdot I + 6I$. Blauviolettschwarze Blättchen. F: 45° (Geu.). — $C_{10}H_{16}N\cdot I + 8I$. Schwarzgrünes Pulver. F: 29° (Str.). — $2C_{10}H_{16}N\cdot I + ZnI_2$. Monoklin prismatisch (Hj.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 195). — Saures Ferrocyanid $(C_{10}H_{16}N)_3H_5Fe_2(CN)_{12} + 2H_2O$. *B.* Durch Fällen der stark schwefelsauren Lösung der Base mit Kaliumferrocyanid (E. Fischer, *A.* **190**, 187). — $2C_{10}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (Willcox, *Am.* **32**, 454).

Diäthylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt bromwasserstoffsaures Anilin mit 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol 8—10 Stdn. im Autoklaven auf 145—150° oder jodwasserstoffsaures Anilin mit 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol auf 125° und destilliert nach Zersetzung mit Alkalien oder Kalk (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29; STAEDEL, D.R.P. 21241; *Frdl.* **1**, 21). In geringer Menge — neben viel Äthylanilin — beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Anilin mit Essigsäureäthylester auf 225° (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3072). Aus Äthylanilin und Äthylbromid (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 135). Aus Brombenzol und Diäthylamin beim Erhitzen im geschlossenen Rohr (LELLMANN, JUST, *B.* **24**, 2105). *Darst.* Man erhitzt 130 Tle. salzsaures Anilin mit 140 Tln. Alkohol im Autoklaven auf ca. 180° (G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. 1 [Braunschweig 1926], S. 230).

Öl. F: —38,8° (korr.) (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 157). $Kp_{760,5}$: 216—217° (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 383); Kp_{760}: 215,5°; Kp_{500}: 199,4°; Kp_{250}: 175,3°; Kp_{100}: 147,3°; Kp_{50}: 128,6°; Kp_{10}: 91,9° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 606). D^{18}: 0,939 (A. W. H., *A.* **74**, 136). D_4^{20}: 0,9344 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10), 0,93507 (KA., *Ph. Ch.* **26**, 646); D_4^4: 0,9471, D_{15}^{15}: 0,9389, D_{25}^{25}: 0,9331 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1208). $D_4^{22,3}$: 0,9325 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{22,3}$: 1,53509; $n_D^{22,3}$: 1,54105; $n_\gamma^{22,3}$: 1,57077 (BR.). Dispersion: KA., *Ph. Ch.* **26**, 654. Kompressibilität: RI., MA. Oberflächenspannung: RI., MA.; DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 383. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **66**, 1244. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 133. Hydrolysenkonstente des Hydrochlorids: VELEY, *Soc.* **93**, 2126.

Diäthylanilin gibt beim Durchleiten der Dämpfe durch ein glühendes Rohr wenig Indol (BAEYER, CARO, *B.* **10**, 1262). Die Dämpfe zeigen unter dem Einfluß von Teslaströmen bei atmosphärischem Druck rotstichig blaue Luminescenz (KAUFFMANN, *B.* **33**, 1726, 1730). Diäthylanilin liefert bei anhaltender Einw. von 3,2%iger Hydroperoxydlösung Diäthylanilinoxyd; daneben entstehen auch Ameisensäure, Diäthylamin, NH_3 und andere Produkte (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 352). Über die Bildung von Diäthylanilinoxyd bei Einw. von CAROscher Säure vgl. BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **39**, 4287. Beim Erwärmen von Diäthylanilin mit konz. Schwefelsäure und PbO_2 auf dem Wasserbade oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure allein auf 180—210° entsteht Tetraäthylbenzidin (MICHLER, PATTINSON, *B.* **14**, 2166). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel zwischen 160° und 180° glatt zu Diäthylcyclohexylamin reduziert (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1258). Leitet man in eine Chloroformlösung des Diäthylanilins HBr und gibt dann unter Kühlung in einer Kältemischung 1 Mol.-Gew. Brom hinzu, so entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 + HBr + 2Br$ (FRIES, *A.* **346**, 210). Diäthylanilin gibt in Eisessiglösung mit 1 Mol.-Gew. Brom quantitativ p-Brom-diäthylanilin (CLAUS, HOWITZ, *B.* **17**, 1327; vgl. FR., *A.* **346**, 208). Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin und 3 Mol.-Gew. Brom erhält men in Eisessig die Verbindung $2C_6H_4Br \cdot N(C_2H_5)_2 + 2HBr + 2Br$ (FR., *A.* **346**, 211). Mit 2 Mol.-Gew. Brom liefert 1 Mol.-Gew. Diäthylanilin in Eisessig je nach den Versuchsbedingungen entweder ein Perbromid, das bei Behandlung mit Natriumacetat ein Gemisch von p-Brom-diäthylanilin und 2.4-Dibrom-diäthylanilin liefert, oder die Verbindung $4C_6H_4Br \cdot N(C_2H_5)_2 + 4HBr + 6Br$ (FR., *A.* **346**, 209, 212). Über das Verhalten des Diäthylanilins gegen nascierendes Brom (Bromwasserstoff und Bromsäure) vgl. VAUBEL, *J. pr.* [2] **48**, 315; VAU., SCHEUER, *C.* **1605** I, 812. Das bromwasserstoffsaure Salz des Diäthylanilins zerfällt bei der Destillation in Äthylanilin und Äthylbromid (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 137). Diäthylanilin gibt mit SCl_2 in Petroläther 4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) (HOLZMANN, *B.* **21**, 2059; LECHER, Privatmitteilung) mit S_2Cl_2 in Petroläther 4.4'-Bis-diäthylamino-diphenyldisulfid (Syst. No. 1853) (HOLZMANN, *B.* **20**, 1637). Läßt men auf 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin 1 Mol.-Gew. $SOCl_2$ in Benzol einwirken, so entsteht die Verbindung $C_{20}H_{20}ON_2Cl_2S$ (S. 166) (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 153; vgl. MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 556). Diäthylanilin reagiert mit rauchender Schwefelsäure unter Bildung eines Gemisches von Diäthylanilin-m- und -p-sulfonsäure (Syst. No. 1923), dessen Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist, in dem jedoch die m-Sulfonsäure vorherrscht (BOHN, Privatmitteilung; vgl. SMYTH, *B.* **7**, 1243; Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 44792; *Frdl.* **2**, 11; MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 557). Beim allmählichen Versetzen einer gekühlten Lösung von 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin in Äther mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. $SeCl_2$ in Äther erhält man Bis-diäthylamino-diphenylselenid $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2Se$ (Syst. No. 1853) (GODCHAUX, *B.* **24**, 766). Beim Einleiten von Stickoxyd in die alkoh. Lösung von Diäthylanilin entsteht 4.4'-Bis-diäthylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **15**, 2139; **16**, 1415; *M.* **3**, 710; vgl. L., F., *M.* **4**, 284). Diäthylanilin gibt mit Amylnitrit, Alkohol und Salzsäure p-Nitroso-diäthylanilin (KOPP, *B.* **6**, 621). Rührt man Diäthylanilin in durch Kältemischung gekühlte Schwefelsäure von 66° Bé ein und läßt in diese Lösung ein vorher abgekühltes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure von 38° Bé und Schwefelsäure von 66° Bé eintropfen, ohne daß dabei die Temperatur über +5° steigt, so entsteht m-Nitro-diäthylanilin neben wenig p-Nitro-diäthylanilin (GROLL, *B.* **19**, 199; NOELTING, STRICKER, *B.* **16**, 550; vgl. TINGLE, BLANCK, *Am.* **36**, 610; *Am. Soc.* **30**, 1593). Gibt man eine auf Zimmertemperatur abgekühlte

Lösung von 1 Vol. Diäthylanilin in 2 Vol. konz. Schwefelsäure allmählich zu 3 Vol. mit kaltem Wasser gekühlter rauchender Salpetersäure (D: 1,48), so entsteht 2.4-Dinitro-diäthylanilin (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 36). Läßt man schließlich eine Lösung von 10 g Diäthylanilin in 100 g konz. Schwefelsäure zu 200 g rauchender Salpetersäure (D: 1,48) fließen, ohne die Reaktion durch Kühlung zu mäßigen, so resultiert Äthyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin (v. Ro., *R.* **2**, 112). Diäthylanilin gibt mit PCl_3(+ $AlCl_3$) am Rückflußkühler P.P-Dichlor-[4-diäthylamino-phenyl]-phosphin (Syst. No. 2271) (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 34). Reaktionen mit Cuprisalzen: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **131**, 946. Diäthylanilin gibt mit Quecksilberacetat p-Diäthylamino-phenylquecksilberacetat (Syst. No. 2355): PICCININI, *G.* **23** II, 534; vgl. PESCI, *Z. a. Ch.* **15**, 220; *G.* **26** II, 451; DIMROTH, *B.* **35**, 2038.

Diäthylanilin gibt mit Methyljodid (CLAUS, HOWITZ, *B.* **17**, 1325), ebenso mit Dimethylsulfat und KI (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **43**, 1306) Methyldiäthylphenylammoniumjodid. Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid (Bd. V, S. 300) in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht das Farbsalz des 4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylcarbinols (Brillantgrün) (Syst. No. 1865) (DOEBNER, *A.* **217**, 242; vgl. O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **17**, 1893 Anm.). Läßt man 20 Tle. Chloralhydrat mit 60 Tln. Diäthylanilin und 10 Tln. Zinkchlorid 2 Tage bei 40° stehen, so entsteht Trichlormethyl-[4-diäthylamino-phenyl]-carbinol $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (Syst. No. 1855); erwärmt man dagegen 20 Tle. Chloralhydrat mit 50 Tln. Diäthylanilin und 10 Tln. Zinkchlorid 5 Stdn. auf dem Wasserbad, so entsteht Pentakis-[4-diäthylamino-phenyl]-äthan $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$ (Syst. No. 1820) (BOESSNECK, *B.* **19**, 367). Aus Benzaldehyd und Diäthylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ (DOEBNER, *A.* **217**, 265) oder in Gegenwart von Alkalidisulfat (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 23775; *Frdl.* **1**, 43, 44) entsteht 4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791). Diäthylanilin gibt mit Aceton, in Gegenwart von $ZnCl_2$ 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 170° erhitzt, β.β-Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-propan (Syst. No. 1787) (DOEBNER, PETSCHOW, *A.* **242**, 334). Bei der Einw. von Acetylbromid auf Diäthylanilin entstehen Essigsäure-äthylanilid und Triäthylphenylammoniumbromid (STAEDEL, *B.* **19**, 1948). Diäthylanilin reagiert mit Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 200° unter Bildung von Benzoesäure-äthylanilid (HESS, *B.* **16**, 687). Diäthylanilin läßt sich durch Behandlung mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ und CS_2 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure in 4'-Diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) überführen (HALLER, GUYOT, *C. r.* **119**, 207; **126**, 1250; *Bl.* [3] **25**, 172). Sättigt man Diäthylanilin unter gelindem Erwärmen mit $COCl_2$, so erhält man das Chlorid der p-Diäthylamino-benzoesäure, das durch Erwärmen mit Wasser in die Säure übergeht (MICHLER, GRADMANN, *B.* **9**, 1912). Erwärmt man aber das Reaktionsprodukt nach Zusatz einer neuen Menge Diäthylanilin auf 120° im geschlossenen Rohr, so erhält man 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon (Syst. No. 1873) (M., GRA.) neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 70°, die wahrscheinlich als N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1639) aufzufassen ist (M., GRA.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 179, Anm. 67). Das 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon entsteht allein, wenn man in Diäthylanilin die berechnete Menge $COCl_2$ einleitet und zum Kochen erhitzt (M., GRA.). Diäthylanilin liefert mit Bromcyan bei 100° Äthylphenylcyanamid, Äthylbromid und etwas Triäthylphenylammoniumbromid (v. BRAUN, *B.* **33**, 1449; SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1554). Bei gelindem Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin mit 1 Mol.-Gew. o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid $C_6H_4{<}{CO \atop SO_2}{>}O$ (Syst. No. 2742) und Phosphoroxychlorid entsteht die Verbindung $C_6H_4{<}{C[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2 \atop SO_2}{>}O$ (Syst. No. 2931) (SOHON, *Am.* **20**, 129). — Diäthylanilin reagiert mit Benzoldiazoniumsalzlösung (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1181) in Gegenwart von Natriumacetat (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 249) unter Bildung von p-Diäthylamino-azobenzol (Syst. No. 2172).

Findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, wie Brillantgrün (Syst. No. 1865) (*Schultz, Tab.* No. 499), Äthylviolett (*Schultz, Tab.* No. 518); vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 530, 543. Dient auch zur Herstellung des Safraninfarbstoffs Amethystviolett (Syst. No. 3745) (*Schultz, Tab.* No. 686).

$C_{10}H_{15}N + HCl$ (REYNOLDS, *Soc.* **61**, 457). — $C_{10}H_{15}N + 2\,HCl$. Fast farblose Krystalle. Erstarrungspunkt 47° (unkorr.) (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 389). — $C_{10}H_{15}N + HBr$. Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 477; *J.* **1882**, 524; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 205). — Perbromid $C_{10}H_{15}N + HBr + 2\,Br$ (?). *B.* Durch Bromierung von Diäthylanilin in Chloroform-HBr (FRIES, *A.* **346**, 210). Rotes Öl. Mit Wasser entsteht p-Brom-diäthylanilin, mit Aceton oder Disulfit Diäthylanilin. — $C_{10}H_{15}N + 2\,HBr$. Weiße Krystalle. F: 37,3°. Raucht an der Luft (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2484).

Salz des 2.4.6-Trinitro-resorcins $C_{10}H_{15}N + (O_2N)_3C_6H(OH)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°; unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in warmem Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Aceton (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3939 Anm. 4). — Salz des p-Toluol-

sulfonsäure-[3-oxy-2.4.6-trinitro-phenyl]-esters $C_{10}H_{15}N + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot OH$. *B.* Aus Trinitroresorcin, Diäthylanilin und p-Toluolsulfonsäurechlorid bei 80° (ULLMANN, BRUCK, B. 41, 3939). Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 164° (unter Zers.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol, löslich in Aceton und Essigsäure. Gibt beim Kochen mit Alkohol und HCl Trinitroresorcin. Gibt mit Anilin 3-Oxy-2.4.6-trinitro-diphenylamin. — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_{10}H_{15}N + (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. Prismen (aus Alkohol). F: 115—116° (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* 75, 588). — Saures Salz der α.β-Dibrom-p-sulfo-hydrozimtsäure $C_{10}H_{15}N + HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. F: 160° (MOORE, *Am. Soc.* 25, 627).

$2C_{10}H_{15}N + 2HCl + SnCl_4$. Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* 6, 478; *J.* 1882, 524; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 205). Ziemlich schwer löslich. — $2C_{10}H_{15}N + 2HBr + SnBr_4$. Monoklin prismatisch (HJ., *Z. Kr.* 6, 478; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 205). — $3C_{10}H_{15}N + 3HCl + BiCl_3$. *B.* Aus 1 Tl. Bi_2O_3 und 6 Tln. Diäthylanilin in alkoh. salzsaurer Lösung (VANINO, HAUSER, B. 35, 666). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + BiCl_3$. B. Durch Verdunsten einer alkoh. salzsauren Lösung von 1 Tl. Bi_2O_3 und 2 Tln. Diäthylanilin (VANINO, HAUSER, *B.* 35, 665). Krystalle. Wird von Wasser nur langsam unter Abscheidung von BiOCl zersetzt. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelbraune Spieße oder Nadeln (GUTBIER, KRELL, B. 38, 3872). — $2C_{10}H_{15}N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Nadeln und Blättchen (G., KR.). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Äthylanilinsalz (A. W. HOFMANN, *A.* 74, 138).

Verbindung von Diäthylanilin mit 1.3.5-Trinitro-benzol. Schwarze Prismen. F: 42—42,5° (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* 83, 1342).

Verbindung $C_{20}H_{30}ON_2Cl_2S$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin und 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid in Benzol bei gelinder Wärme (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* 310, 153). — Rote Krystallmasse. Gibt beim Zersetzen mit Eiswasser Diäthylanilinsulfinsäure (Syst. No. 1921) neben Diäthylanilin und Thiodiäthylanilin (Syst. No. 1853).

Diäthylanilinoxyd $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2(:O)$. B. Durch Einw. von H_2O_2 auf Diäthylanilin, neben Ameisensäure, Ammoniak, Diäthylamin und anderen Produkten (BAMBERGER, TSCHIRNER, B. 32, 352). — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Grünstichig dunkelgelbe, violett schimmernde Prismen (aus Alkohol), die treppenartig geschichtet sind. F: 156,5—157°.

Methyldiäthylphenylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid $C_{11}H_{18}N \cdot I$ entsteht aus Diäthylanilin und CH_3I bei 100° oder aus Methyläthylanilin und C_2H_5I (CLAUS, HOWITZ, B. 17, 1326). In geringer Menge aus Methylanilinoessigsäurenitril mit C_2H_5I bei 30-stdg. Erwärmen auf 100° (v. BRAUN, *B.* 41, 2139). Aus Diäthylanilin durch Einw. von Dimethylsulfat und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit KI (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* 43, 1306). — Salze. $C_{11}H_{18}N \cdot I$. F: 102° (CL., H.). In Chloroformlösung beständig (W., PA.). Liefert bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung an Bleikathode Benzol und Methyldiäthylamin (EMMERT, B. 42, 1509). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Methyläthylanilin und Äthyljodid (CL., H.). — Salz der p-Toluolsulfinsäure. *B.* Aus dem Jodid und p-toluolsulfinsaurem Kalium (E. v. MEYER, *C.* 1909 II, 1800). Liefert beim Erhitzen Methyl-p-tolyl-sulfon und Diäthylanilin. — $2C_{11}H_{18}N \cdot Cl + 3HgCl_2$. Prismatische Nadeln. F: 100,6° (PICCININI, *G.* 23 II, 538). — $2C_{11}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (PI.).

Triäthylphenylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylanilin und Äthyljodid bei 100° (A. W. HOFMANN, *A.* 79, 11). Die freie Base entsteht aus dem Jodid und Silberoxyd (A. W. H.). Sie ist löslich in Wasser mit bitterem Geschmack (A. W. H.). Elektrisches Leitvermögen der freien Base: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 365; BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 307. Sie zerfällt bei der Destillation in Diäthylanilin, Äthylen und Wasser (A. W. H.). Das Jodid zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge (viel schwerer als Trimethylphenylammoniumjodid) in Diäthylanilin, HJ und Alkohol (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 621). — Salze. $C_{12}H_{20}N \cdot I$ (A. W. H.). — $C_{12}H_{20}N \cdot I + 2I$. Kupferrote Blättchen. F: 81°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (DAFERT, *M.* 4, 502). — $C_{12}H_{20}N \cdot I + 4I$. Schwarze, stark dichroitische Blätter. F: 68°; leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther (D.). — $2C_{12}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (A. W. H.).

Propylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus Anilin und Propylbromid (CLAUS, ROQUES, *B.* 16, 912). Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen eines Gemenges von Propionaldehyd und Anilin mit konz. Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* 17, 1717). Aus Propylphenylcyanamid durch Verseifung mit 30%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* 33, 1450). — Flüssig. Kp_{760}: 222° (korr.); D^{18}: 0,949 (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1111; vgl. NOELTING, *J.* 1883, 702). — Das Hydrochlorid krystallisiert in Nadeln. F: 150°

(CL., R.), ca. 125° (v. B.). — Das Oxalat krystallisiert aus Wasser in großen Tafeln. F: 152°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., R.).

Methylpropylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus Methylanilin und Propyljodid durch 8-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (CLAUS, HIRZEL, B. 19, 2785). — *Darst.* Aus Methylanilin und Propylbromid bei 4—5-stdg. Erwärmen (STOERMER, v. LEPEL, B. 29, 2112). — Kp: 220—222° (NOELTING, *J.* 1883, 702), 212° (CL., H.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. F: 106° (CL., H.).

Dimethylpropylphenylammoniumjodid $C_{11}H_{18}NI = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot I$. *B.* Aus Methylpropylanilin und Methyljodid oder aus Dimethylanilin und Propyljodid (JONES, *Soc.* 63, 1407). — Farblose Prismen (aus Essigester oder Alkohol + Äther). F: 68,5°. Löslich in Alkohol und Essigester.

Äthylpropylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus Propylanilin und Äthylbromid oder besser aus Äthylanilin und Propylbromid (CLAUS, HIRZEL, B. 19, 2787). — Flüssig. Kp: 216°. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Krystallinisch. F: 131°.

Methyläthylpropylphenylammoniumjodid $C_{12}H_{20}NI = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot I$. B. Aus Methylpropylanilin und Äthyljodid oder rascher aus Äthylpropylanilin und Methyljodid; aus Methyläthylanilin und Propyljodid erst bei längerem Erhitzen auf 145—150° im Druckrohr (CLAUS, HIRZEL, B. 19, 2786). — Honigdicke Masse. Leicht löslich in Wasser (C., H.). — Zersetzt sich leicht beim Kochen mit konz. Kalilauge unter Abspaltung von Methyläthylanilin; zerfällt auch schon bei längerem Kochen mit Wasser völlig unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Methyläthylanilin und Propylalkohol (C., H.). Liefert bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung an einer Bleikathode Benzol und Methyläthylpropylamin (EMMERT, *B.* 42, 1507, 1510).

Dipropylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung von Anilin mit Propyljodid, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge und nochmaliger Behandlung der abgeschiedenen Base mit Propyljodid (ZANDER, *A.* 214, 168; vgl. LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 3, 711). — Kp: 238—241° (NOELTING, *J.* 1883, 703), 240—242° (L., F.); Kp_{760}: 245,4° (korr.); $D^{20,4}$: 0,9104; Ausdehnungskoeffizient: Z. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. Wird durch Wasser zersetzt (L., F.).

Methyldipropylphenylammoniumjodid $C_{13}H_{22}NI = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot I$. *B.* Aus Dipropylanilin und Methyljodid oder aus Methylpropylanilin und Propyljodid (JONES, *Soc.* 63, 1407). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.

Isopropylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Ameisensäure-isopropylanilid, erhalten aus äquimolekularen Mengen von Formanilid, Isopropylbromid und Ätzkali in alkoh. Lösung, durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge oder konz. Salzsäure (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* 21, 1109). — Flüssig. Kp_{760}: 212—213° (korr.).

Methylisopropylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Isopropylanilin und Methyljodid (v. BRAUN, B. 33, 2732). Aus Methylanilin und Isopropylbromid beim Erhitzen am Rückflußkühler (THOMAS, JONES, *Soc.* 89, 287). — Farbloses Öl. Kp: 212—213° (v. B.), 211—214° (TH., J.). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197° (v. B.), 193—194° (TH., J.).

Dimethylisopropylphenylammoniumjodid $C_{11}H_{18}NI = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2[CH(CH_3)_2] \cdot I$. *B.* Aus Methylisopropylanilin und Methyljodid (JONES, HILL, *Soc.* 91, 2084; 2088). Wurde auch bei langem Stehen von Äthylisopropylanilin mit Methyljodid erhalten (J., H.). Aus Methylisopropylphenylbenzylammoniumjodid und Methyljodid bei 100° (J., H.). — F: 168°. 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 11,8 g. Beim Erhitzen mit Methyljodid entsteht Trimethylphenylammoniumjodid.

Äthylisopropylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Äthylanilin und Isopropyljodid (v. BRAUN, B. 33, 2732). — Flüssig. Kp: ca. 220° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2293; *J. pr.* [2] 66, 473), 214—215° (v. B.). D^{15}: 0,9343 (ST.). — Liefert mit Bromcyan Isopropylphenylcyanamid (v. B.). — $C_{11}H_{17}N + HCl + 4HgCl_2$. Nadeln. F: 137—140° (ST.). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver; Kp: 199° (v. B.). Rote, sich bei 186° zersetzende Krystalle (ST.).

Methyläthylisopropylphenylammoniumjodid $C_{12}H_{20}NI = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)[CH(CH_3)_2] \cdot I$. B. Aus Methylisopropylanilin und Äthyljodid oder aus Äthylisopropylanilin und Methyljodid (FRÖHLICH, B. 42, 1563). — Tafeln. F: 160° (variabel, je nach dem Erhitzen).

Propylisopropylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Propylanilin und Isopropyljodid oder aus Isopropylanilin und Propyljodid (v. BRAUN, *B.* 33, 2731). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 216—217°. — Liefert mit Bromcyan Isopropylphenylcyanamid.

Diisopropylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N[CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Anilin und Isopropyljodid analog dem Dipropylanilin (ZANDER, *A.* **214**, 170). — Flüssig. Kp_{760}: 221°; $D^{20,5}$: 0,9190; Ausdehnungskoeffizient: Z. — $C_{12}H_{19}N + HBr$. Krystalle. F: 199° (Zers.) (v. BRAUN, *B.* **33**, 2730).

Butylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben 3-Äthyl-2-propyl-chinolin, beim Erwärmen von Butyraldehyd mit Anilin und rauchender Salzsäure; der bei 230—250° siedende Anteil des Rohproduktes wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung so lange mit $NaNO_2$ versetzt, als noch eine Trübung entsteht; man schüttelt die Flüssigkeit mit Äther aus, wäscht die äther. Lösung mit Soda, verjagt dann den Äther und destilliert den Rückstand mit Wasser; das überdestillierte Öl (1 Tl.) wird in 5 Tln. Eisessig gelöst und die kochende Lösung allmählich mit 5 Tln. Zinkstaub versetzt; ist die Lösung fast farblos geworden, so verdünnt man sie mit Wasser, filtriert, destilliert das Filtrat mit überschüssigem Natron und schüttelt das Destillat mit Äther aus (KAHN, *B.* **18**, 3361, 3365). — Flüssig. Kp_{720}: 235°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol. — Das Pikrat ist ein braunes Öl.

Methylbutylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylanilin und Butyljodid (FRÖHLICH, WEDEKIND, *B.* **40**, 1648). — Kp: 240—244°.

Äthylbutylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylanilin und Butyljodid auf dem Wasserbade (FRÖHLICH, *B.* **42**, 1562). — Öl. Kp_{760}: 237° bis 242°.

Methyläthylbutylphenylammoniumjodid $C_{13}H_{22}NI = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot I$. *B.* Aus Methylbutylanilin und Äthyljodid oder aus Äthylbutylanilin und Methyljodid (FRÖHLICH, *B.* **42**, 1563). — Prismen. F: 142° (variabel je nach Art des Erhitzens).

Isobutylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin und Isobutylbromid (GIANNETTI, *G.* **12**, 268). Durch Erhitzen von Acetanilid mit Natriumisobutylat auf 200—230° im Druckrohr (NEF, *A.* **318**, 142). Aus Ameisensäure-isobutylanilid (erhalten aus äquimolekularen Mengen von Formanilid, Isobutylbromid und KOH in alkoh. Lösung) durch Verseifen mit alkoh. Kali oder konz. Salzsäure (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1107, 1110). — Öl. Kp: 225—227° (NOELTING, *J.* **1883**, 703), 225—226° (NEF); Kp_{760}: 231—232° (P., CR.); Kp_{18}: 109—110° (NEF). D_4^{15}: 0,940 (P., CR.). Löslich in 12500 Tln. Wasser bei 15°; sehr leicht löslich in Äther, Benzol usw. (G.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Durchsichtige Prismen. Löslich in kaltem Chloroform (G.). — $C_{10}H_{15}N + HBr$. Tafeln (G.). — $C_{10}H_{15}N + HI$ (G.).

Methylisobutylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Methylanilin mit 1 Mol.-Gew. Isobutylbromid (JONES, *Soc.* **83**, 1408). — Kp: 227—228° (J.), 234—236° (NOELTING, *J.* **1883**, 702). — Chloroplatinat. Krystalle. F: 180—184° (THOMAS, J., *Soc.* **89**, 292).

Dimethylisobutylphenylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethylanilin und Isobutyljodid oder aus Methylisobutylanilin und Methyljodid (JONES, *Soc.* **83**, 1408). — Beim Erhitzen des Jodids mit CH_3I entsteht Trimethylphenylammoniumjodid (J., HILL, *Soc.* **91**, 2088). — Salze. Jodid $C_{12}H_{20}N \cdot I$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—156° (J.; J., H.). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 24,1 g (J., H.). — [d-Campher]-β-sulfonat. Farblose Nadeln (aus Essigester + Methylenglykoldiäthyläther). F: 190—192°; wenig löslich in Essigester, sehr leicht in Methylenglykoldiäthyläther; $[\alpha]_D$: 11,86° (0,4325 g in 25 ccm Wasser) (J.).

Äthylisobutylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylanilin und Isobutyljodid (FRÖHLICH, *B.* **42**, 1562). — Öl. Kp_{770}: 228—231°.

Diisobutylanilin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 7 Tln. Anilin mit 10 Tln. Isobutylbromid und Isobutylalkohol auf 100° (STUDER, *A.* **211**, 235 Anm.). — Öl. Kp: 245—250°. Die Salze sind schwer in festem Zustande zu erhalten.

tert.-Butyl-anilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$. *B.* 45 g Anilin und 30 g tert. Butyljodid werden in der Kälte zusammengebracht (NEF, *A.* **309**, 164). — Öl. Kp: 208° bis 210°.

[ε-Brom-n-amyl]-anilin $C_{11}H_{16}NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Kochen von [ε-Brom-n-amyl]-phenyl-cyanamid mit 48%iger Bromwasserstoffsäure (v. BRAUN, *B.* **40**, 3919). — Schwach gefärbtes, methylanilinähnlich riechendes Öl. — Geht beim Erwärmen in bromwasserstoffsaures N-Phenyl-piperidin über. — Pikrat $C_{11}H_{16}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbgrünes Krystallpulver. Erweicht bei 137°, schmilzt bei 141°. — $2C_{11}H_{16}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 117—118°. In Wasser fast unlöslich.

Methyl-[d-amyl]-anilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylanilin und rechtsdrehendem 1-Brom-2-methyl-butan („aktivem Amylbromid") (Bd. 1, S. 136) (JONES, *Soc.* **87**, 138). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 131—132°; Kp_{764}: 244—245°; D^{15}: 0,9220; n_α^{15}: 1,5462; n_D^{15}: 1,5313 (J., *Soc.* **87**, 138). $[\alpha]_D^{15}$: +10,8° (J., *C.* **1904** II, 952), +11,06° (J., *Soc.* **87**, 138). — Verbindet sich mit Allyljodid und Benzyljodid unter Bildung von je zwei Isomeren (J., *Soc.* **87**, 138). — Hydrochlorid. F: 138° (J., *Soc.* **87**, 138).

Dimethyl-[d-amyl]-phenyl-ammoniumjodid $C_{13}H_{22}NI = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2[CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3]\cdot I$. *B.* Aus Methyl-[d-amyl]-anilin und CH_3I (JONES, *C.* **1904** II, 952). — Krystallinisch. Zeigt in 7%iger alkoh. Lösung kein merkliches Drehvermögen.

Isoamylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Anilin und Isoamylbromid bei gewöhnlicher Temperatur (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 153). Neben 3-Isopropyl-2-isobutyl-chinolin, aus Anilin und Isovaleraldehyd beim Erwärmen mit Salzsäure (SPADY, *B.* **18**, 3376). Durch Reduktion von dimolekularem Isoamylidenanilin (Syst. No. 3460) mit Natrium + Isoamylalkohol (v. MILLER, PLÖCHL, EIBNER, *B.* **25**, 2043). Aus Ameisensäure-isoamyl-anilid (erhalten aus äquimolekularen Mengen von Formanilid, Isoamylbromid und KOH in alkoh. Lösung) durch Verseifen mit alkoh. Kali oder konz. Salzsäure (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1107, 1110). Durch Erhitzen von Acetanilid mit Natriumisoamylat auf 250° im Druckrohr (NEF, *A.* **318**, 141). Aus Azobenzol durch eine siedende Lösung von Natrium-isoamylat in Isoamylalkohol (DIELS, RHODIUS, *B.* **42**, 1075). — Flüssig. Kp: 242—244° (SP.); Kp_{760}: 254,5° (korr.); Kp_{712}: 244,5° (P., CR.); Kp_{14}: 126—127° (N.). D_4^{15}: 0,928 (P., CR.); D^{24}: 0,917 (N.). — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Warzenförmig gruppierte Prismen (aus Wasser) (SP.). — Pikrat. Rotgelbes Öl (SP.).

Methylisoamylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Methylanilin und Isoamylbromid beim Erhitzen (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 294). Aus 10 g Isovaleraldehyd und einer Lösung von 10,7 g Methylanilin in 15 ccm Ameisensäure durch etwa zweistündiges Erwärmen auf 110° (WALLACH, *A.* **343**, 70). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Isoamylbromid auf 150—160° (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* **14**, 622). Bei der trocknen Destillation von Methyläthylisoamylphenylammoniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 15). — Öl. Beinahe unlöslich in Wasser (A. W. H.). Kp: 257° (CL., R.), 246—248° (TH., J.); D^{20}: 0,906 (CL., R.). — $2C_{12}H_{19}N + 2HI + 3BiI_3$. Dunkelbraunrote Krystalle (CL., R.). — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch (A. W. H.; CL., R.).

Dimethylisoamylphenylammoniumjodid $C_{13}H_{22}NI = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(C_5H_{11})\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von CH_3I auf Methylisoamylallylphenylammoniumjodid oder auf Methylisoamyl-phenylbenzylammoniumjodid (JONES, HILL, *Soc.* **91**, 2084, 2088). — F: 138°. 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 18,4 g. — Beim Erhitzen mit CH_3I entsteht Trimethylphenylammoniumjodid.

Äthylisoamylanilin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylanilin und Äthylbromid bei 100° (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 156). Aus Äthylanilin und Isoamylbromid (A. W. H.). — Öl. Kp: 262°. Das bromwasserstoffsaure Salz zerfällt bei der Destillation in Äthylanilin und Isoamylbromid. — $2C_{13}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$.

Methyläthylisoamylphenylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthylisoamylanilin und Methyljodid bei 100° (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 13). Die freie Base, aus dem Jodid mit Silberoxyd freigemacht, zerfällt bei der trocknen Destillation in Methylisoamylanilin, Äthylen und Wasser. — $2C_{14}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelber amorpher Niederschlag.

Diisoamylanilin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Isoamylanilin und Isoamylbromid durch 2-tägiges Erhitzen im Wasserbade (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 155). Aus Isovaleraldehyd (20 g), Anilinformiat (30 g) und Ameisensäure (D: 1,2; 15 ccm) durch etwa zweistündiges Erhitzen auf 105—110° (WALLACH, *A.* **343**, 69). — Öl. Kp: 275—280° (A. W. H.), 264—265° (W.); $Kp_{749,2}$: 281—283°; Kp_{22}: 168,5—169,5° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 212). D_4^{20}: 0,8942; $D_4^{24,3}$: 0,8893 (B., *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{24,3}$: 1,50368; $n_D^{24,3}$: 1,50826; $n_\gamma^{24,3}$: 1,53074 (B.). — $2C_{16}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$ (A. W. H.; W.).

n-Hexadecylanilin, Cetylanilin $C_{22}H_{39}N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und Cetyljodid (FRIDAU, *A.* **83**, 29). — Schuppen (aus Alkohol). F: 42°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{22}H_{39}N + 2HCl + PtCl_4$.

Di-n-hexadecyl-anilin, Dicetylanilin $C_{38}H_{71}N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Cetylanilin und Cetyljodid bei 110° (FRIDAU). — Krystallisiert. — $2C_{38}H_{71}N + 2HCl + PtCl_4$.

Allylanilin $C_9H_{11}N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Anilin und Allyljodid (SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 364). Durch Verseifung des aus Allyljodid und Natriumformanilid erhaltenen Ameisensäure-allylanilids und Reinigung in Form des Nitrosoderivates (WEDEKIND, *B.* **36**, 3791 Anm. 2). — Gelbes Öl. Kp: 208—209° (SCH.); Kp_{736}: 217—219° (W., *B.* **36**, 3791 Anm. 2). D^{25}: 0,982 (SCH.). — Liefert beim $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Benzylchlorid auf 100° neben Allylbenzylanilin viel Dibenzylanilin (W., *B.* **32**, 521). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (SCH.).

[γ-Brom-allyl]-anilin $C_9H_{10}NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CHBr$. *B.* Durch Kochen von Anilin mit „β-Epidibromhydrin" (Bd. 1, S. 201) (LESPIEAU, *A. ch.* [7] **11**, 249). — Gibt beim Erhitzen Chinolin. — $C_9H_{10}NBr + HCl$. F: 160—163°.

Methylallylanilin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methylanilin und Allylbromid (WEDEKIND, *B.* **32**, 524). Aus Methylanilin und Allyljodid (v. BRAUN, *B.* **33**, 2733). Aus Allylanilin und Methyljodid (v. *B.*). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; Kp_{755}: 213° (W., *B.* **32**, 524). Kp: 214—216° (v. *B.*). Liefert mit Bromcyan Methylphenylcyanamid (v. *B.*). — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Monoklin domatisch (FOCK, *B.* **32**, 1410; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 216). F: 91—92° (W., *B.* **32**, 1411).

Dimethylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethylanilin und Allyljodid oder aus Methylallylanilin und Methyljodid (JONES, *Soc.* **83**, 1406). — Salze. Jodid $C_{11}H_{16}N\cdot I$. Farblose prismatische Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther), Tafeln (aus Aceton). F: 86—87° (J.), 86—88° (HARVEY, *Soc.* **35**, 412). — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{11}H_{16}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Farblose Platten oder Nadeln. F: 156°. Leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Äther (J.); ziemlich löslich in Pyridin, sehr wenig in Essigester (5000 Tl. einer siedenden gesättigten Lösung in Essigester enthalten weniger als 8 Tle. Salz) (H.). $[\alpha]_D$: 13° (0,779 g in 25 ccm Wasser) (J.). — Chloroplatinat $2C_{11}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelber Niederschlag. F: 162—165° (Zers.); schwer löslich in Wasser (H.).

Äthylallylanilin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei 2—3-tägigem Erhitzen von Allylanilin mit Äthyljodid (SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 364). Aus Äthylanilin und Allyljodid (v. BRAUN, *B.* **33**, 2733). — *Darst.* Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Äthylanilin und Allylbromid auf dem Wasserbade (WEDEKIND, *A.* **318**, 97). — Öl von angenehmem Geruch; Kp: 227—229° (W.), 220—225° (SCH.). — Liefert mit Bromcyan Äthylphenylcyanamid (v. BRAUN, *B.* **33**, 2733). — Saures Oxalat $C_{11}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (SCH.).

Methyläthylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$.

a) Salze des dl-Methyläthylallylphenylammoniumhydroxyds. Bromid $C_{12}H_{18}N\cdot Br$. *B.* Aus Methyläthylanilin und Allylbromid (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **36**, 3796; vgl. WEDEKIND, FRÖHLICH, Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs [Leipzig 1907], S. 20, Anm. 4). Hygroskopische Krystalle (aus Chloroform durch Benzol) mit $^1/_2CHCl_3$. Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *B.* **36**, 3796; vgl. hierzu *Groth, Ch. Kr.* **4**, 156). Zersetzungspunkt 140°; verliert bei 70° Krystallchloroform. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. *B.* Durch Mischen von Methyläthylanilin und Allyljodid (W., *B.* **36**, 3793; vgl. *B.* **32**, 526). Bei mehrtägigem Stehen von Methylallylanilin und Äthyljodid sowie von Äthylallylanilin und Methyljodid (WEDEKIND, *B.* **36**, 3794; FRÖHLICH, *B.* **42**, 1563; vgl. W., *B.* **32**, 526). Hygroskopische Krystalle (aus Chloroform) mit 1 $CHCl_3$ (vgl. W., FR., Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs [Leipzig 1907], S. 20, Anm. 4). Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *Z. Kr.* **35**, 399; *B.* **36**, 3794; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 216). F: 75—80° (unscharf); leicht löslich in Alkohol, Wasser, Chloroform, schwer in Ligroin, Benzol und Äther; verliert beim Kochen mit Wasser Krystallchloroform (W., *B.* **36**, 3793). — [d-Campher]-β-sulfonat. Krystalle. F: 148° bis 150°; nicht spaltbar (JONES, *Soc.* **83**, 1405 Anm.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. *B.* Aus dem Jodid und dem Silbersalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (JONES, *Soc.* **83**, 1419; THOMAS, J., *Soc.* **36**, 297). Farblose Prismen (aus Essigester). F: 134—135°. Läßt sich bei der fraktionierten Krystallisation aus Essigester und Aceton (J.) oder Aceton und Petroläther (TH., J.) in die α-Brom-[d-campher]-π-sulfonate der d- und l-Form des Methyläthylallylphenylammoniumhydroxyds zerlegen; das Salz der d-Base wird rein isoliert (J.; TH., J.). — Chloroaurat. Goldgelbe Krystalle (aus siedendem Wasser) (W., *B.* **36**, 3794). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{18}NCl + PtCl_4$. Man schüttelt das Methyläthylallylphenylammoniumjodid mit überschüssigem Silberoxyd, neutralisiert die Lösung mit Salzsäure und versetzt mit Platinchlorid (W., *B.* **36**, 3794). Rötlichgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). F: etwas oberhalb 182° (W., *B.* **36**, 3794). Krystalloptisches Verhalten: FOCK, *B.* **36**, 3795.

b) Salze des d-Methyläthylallylphenylammoniumhydroxyds. α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{22}H_{32}O_4NBrS = C_{12}H_{18}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Siehe oben beim α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat der dl-Base. Farblose Prismen (aus Aceton). F: 138° bis 139°; $[\alpha]_D$: +60,1° (0,4576 g in 25 ccm Wasser) (TH., J., *C.* **1906** I, 1152; *Soc.* **89**, 297). Drehung

für verschiedene Temperaturen: TH., J., *Soc.* **99**, 298. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{18}NCl + PtCl_4$. *B.* Aus dem vorbeschriebenen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat und Platinchlorwasserstoffsäure (J., *Soc.* **83**, 1420). Dunkelgelbes krystallinisches Pulver. Zersetzungspunkt: 159—160°. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch H_2S zersetzt unter Bildung eines rechtsdrehenden Hydrochlorids.

Diäthylallylphenylammoniumjodid $C_{13}H_{20}NI = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot I$. *B.* Aus Diäthylanilin und Allyljodid (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **43**, 1306).

Methylpropylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$.

a) Salze des dl-Methylpropylallylphenylammoniumhydroxyds. Jodid $C_{13}H_{20}N \cdot I$. *B.* Aus Methylpropylanilin und Allyljodid (THOMAS, JONES, *Soc.* **99**, 298). Farblose rechteckige Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 109—110°. — [d-Campher]-β-sulfonat. Platten (aus Aceton + Benzol). F: 167—168° (TH., J., *Soc.* **99**, 298). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{23}H_{34}O_4NBrS = C_{13}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Prismen (aus Aceton + Benzol). Läßt sich durch Umkrystallisieren in die optischen Komponenten zerlegen (TH., J., *Soc.* **99**, 298; *C.* **1909 I**, **1152**).

b) Salz des d-Methylpropylallylphenylammoniumhydroxyds. α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. *B.* Aus dem Salz der dl-Base durch Umkrystallisieren aus Aceton (TH., J., *Soc.* **99**, 299; *C.* **1909** I, 1152). — $[\alpha]_D^{15}$: +76,5° (0,106 g in 12,45 g wäßr. Lösung).

Isopropylallylanilin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Isopropylanilin und Allyljodid (v. BRAUN, *B.* **33**, 2734). — Öl. Kp: 223—227°. — Liefert mit Bromcyan Isopropylphenylcyanamid.

Methylisopropylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)[CH(CH_3)_2](CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$.

a) Salze des dl-Methylisopropylallylphenylammoniumhydroxyds. Jodid $C_{13}H_{20}N \cdot I$. *B.* Aus Methylisopropylanilin und Allyljodid (THOMAS, JONES, *Soc.* **99**, 299). Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 171—172°. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{23}H_{34}O_4NBrS = C_{13}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 169—171° (TH., J., *Soc.* **99**, 301).

b) Salze des l-Methylisopropylallylphenylammoniumhydroxyds. Jodid. *B.* Aus dem folgenden [d-Campher]-β-sulfonat mit KI (TH., J., *Soc.* **99**, 301; *C.* **1909 I**, 1152). Krystalle. F: 171—172°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform. $[\alpha]_D$: —20,7° (0,158 g in 10,604 g alkoh. Lösung). Die Lösung in Chloroform wird langsam inaktiv. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{23}H_{35}O_4NS = C_{13}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Man führt das Jodid des dl-Methylisopropylallylphenylammoniumhydroxyds mittels des Silbersalzes der [d-Campher]-β-sulfonsäure in das [d-Campher]-β-sulfonat des dl-Methylisopropylallylphenylammoniumhydroxyds über, löst dieses in heißem Aceton, versetzt die Acetonlösung mit $^1/_{10}$ Vol. Toluol und stellt über H_2SO_4; es scheidet sich das schwerer lösliche [d-Campher]-β-sulfonat des l-Methylisopropylallylphenylammoniumhydroxyds aus (TH., J., *Soc.* **99**, 299; *C.* **1909 I**, 1152). Prismen oder Nadeln (aus Aceton + Toluol). F: 168—169°. $[\alpha]_D^{20}$: —11,7° (0,256 g in 12,669 g wäßr. Lösung); Drehung für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen: TH., J., *Soc.* **99**, 300.

Methylbutylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$.

a) Salz des dl-Methylbutylallylphenylammoniumhydroxyds. Jodid $C_{14}H_{22}N \cdot I$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Methylbutylanilin und Allyljodid (EVERATT, *Soc.* **93**, 1227). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 80—81°. — Kocht man je 1 Mol.-Gew. Jodid des dl-Methylbutylallylphenylammoniumhydroxyds mit dem Silbersalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in feuchtem Essigester, fällt mit Äther und krystallisiert aus heißem Aceton um, so erhält man das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des d-Methylbutylallylphenylammoniumhydroxyds.

b) Salze des d-Methylbutylallylphenylammoniumhydroxyds. Jodid. *B.* Man fällt die wäßr. Lösung des folgenden α-Brom-[d-campher]-π-sulfonats mit festem Kaliumjodid (E., *Soc.* **93**, 1228). Prismen (aus Alkohol). F: 80°. $[\alpha]_D^{15}$: +31,72° (0,1846 g in 12,0115 g Alkohol). Die Lösung in Chloroform wird schnell inaktiv. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{24}H_{36}O_4NBrS = C_{14}H_{22}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Siehe beim Jodid des dl-Methylbutylallylphenylammoniumhydroxyds. Farblose Nadeln (aus Aceton). F: 149—150°. $[\alpha]_D^{14}$: 70° (0,1264 g in 11,1376 g Wasser); Drehung bei verschiedenen Temperaturen: E., *Soc.* **93**, 1228.

Methylisobutylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$.

a) Salze des dl-Methylisobutylallylphenylammoniumhydroxyds. Jodid $C_{14}H_{22}N \cdot I$. *B.* Aus Methylisobutylanilin und Allyljodid (THOMAS, JONES, *Soc.* **99**, 302). Prismen (aus Essigester). F: 143°. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{24}H_{37}O_4NS = C_{14}H_{22}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Aus dem Jodid der Base und dem Silbersalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure in heißem Aceton (TH., J., *Soc.* **99**, 302). Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 173°

(Zers.). Läßt sich durch Krystallisation aus Aceton in die optischen Komponenten zerlegen, von denen sich das d-Camphersulfonat des l-Methylisobutylallylphenylammoniumhydroxyds isolieren läßt.

b) Salze des l-Methylisobutylallylphenylammoniumhydroxyds. Jodid. *B.* Aus der wäßr. Lösung des folgenden [d-Campher]-β-sulfonats mit Kaliumjodid (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 303; *C.* **1906** I, 1152). Farblose Prismen. F: 143°. $[\alpha]_D$: —19,08° (0,114 g in 15 ccm Alkohol). Die Lösung in Chloroform wird langsam inaktiv. — [d-Campher]-β-sulfonat. *B.* Aus dem [d-Campher]-sulfonat des dl-Methylisobutylallylphenylammoniumhydroxyds durch Umkrystallisieren aus Aceton (TH., J., *Soc.* **89**, 302). $[\alpha]_D^t$: —1,13°; $[\alpha]_D^{16}$: +2,87° (0,2625 g in 15,122 g wäßr. Lösung).

Methyl-[d-amyl]-allyl-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3](CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. *B.* Entsteht in Form eines Gemisches der stereoisomeren Jodide bei Einw. von Allyljodid auf Methyl-[d-amyl]-anilin (S. 169) (JONES, *Soc.* **87**, 140; *C.* **1904** II, 952). — Jodid $C_{15}H_{24}N \cdot I$. Das Rohprodukt ist rechtsdrehend und hat $[\alpha]_D$: +1,66° (0,901 g in 25 ccm Alkohol); es läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in zwei Stereoisomere zerlegen. Die in Alkohol schwer lösliche α-Verbindung bildet Prismen vom Schmelzpunkt 156—157°; $[\alpha]_D$ beträgt in Alkohol +16,3° und in Chloroform (0,861 g in 25 ccm) zunächst +21,78°; in Chloroformlösung fällt $[\alpha]_D$ zuerst rasch, dann langsam, bis es bei +3,1° konstant wird. Die β-Verbindung konnte nicht in reinem Zustand isoliert werden; eine Lösung von 0,5 g in 25 ccm Alkohol zeigte $[\alpha]_D$: —2,5°. In den Lösungen erfolgt Umwandlung des α-Derivats in das β-Derivat und umgekehrt, bis Gleichgewicht hergestellt ist.

Methylisoamylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_5H_{11})(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$.

a) Salz des dl-Methylisoamylallylphenylammoniumhydroxyds. Jodid $C_{15}H_{24}N \cdot I$. *B.* Aus Methylisoamylanilin und Allyljodid (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 303). Farblose Prismen (aus Essigester). F: 135°.

b) Salz des l-Methylisoamylallylphenylammoniumhydroxyds. [d-Campher]-β-sulfonat $C_{25}H_{39}O_4NS = C_{15}H_{24}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Man mischt berechnete Mengen vom Jodid des dl-Methylisoamylallylphenylammoniumhydroxyds und dem Silbersalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure und kocht mit Äthylacetat, Aceton oder Benzol; das beim Abkühlen ausgeschiedene Salz krystallisiert man aus Methylal um (TH., J., *Soc.* **89**, 303; *C.* **1906** I, 1152). Nadeln (aus Methylal). F: 155°. $[\alpha]_D^{15}$: +7,16° (0,4655 g in 17,157 g wäßr. Lösung).

Diallylanilin $C_{12}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Man läßt auf Anilin 1 Mol.-Gew. Allylbromid einwirken, zerlegt das Reaktionsprodukt mit Kalilauge und behandelt die abgeschiedene Base erneut mit 1 Mol.-Gew. Allylbromid (ZANDER, *A.* **214**, 149). — Flüssig. Kp_{760}: 243,5—245°; $D^{19,8}$: 0,9538; Ausdehnungskoeffizient: Z.

Verbindung $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_5H_8 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf das Pseudonitrosit $C_5H_8O_3N_2$ des „Vinyltrimethylens" (Bd. V, S. 63) in heißer alkoh. Lösung (DEMJANOW, *B.* **41**, 917). — Gelbe Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 98°. Schwach basisch. — $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystallinisch.

Cyclohexylanilin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Überleiten von Anilin oder von Diphenylamin, zusammen mit überschüssigem Wasserstoff, über 190° heißes Nickel, neben anderen Produkten (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 457; *A. ch.* [8] **4**, 376). Durch Erhitzen von Anilin mit überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd im Autoklaven auf 220—230° unter 115—120 Atm. Druck (IPATJEW, *B.* **41**, 991; Ж. **40**, 492; *C.* **1908** II, 1098). — Prismen oder Blättchen. Kp_{30}: 171°; siedet unter gewöhnlichem Druck bei 275° unter starker Zersetzung in Wasserstoff und Diphenylamin; D_0^0: 1,016; sehr wenig löslich in Wasser (SA., SE.). — Hydrochlorid. Nadeln (SA., SE.).

[4-Methyl-hexahydrobenzyl]-anilin $C_{14}H_{21}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus der nicht näher beschriebenen chlorhaltigen Base, welche man aus [2-Oxy-4-methyl-hexahydrobenzyl]-anilin (Syst. No. 1823) durch PCl_5 erhält, durch Reduktion (Höchster Farbw., D.R.P. 121976; *Frdl.* **6**, 1264; *C.* **1901** II, 151). — Farbloses Öl. Kp_{30}: 195°.

[2.2.4-Trimethyl-hexahydrobenzyl]-anilin $C_{16}H_{25}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_8(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf die alkoh. Lösung von [2.2.4-Trimethyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzyl]-anilin (S. 173) (Höchster Farbw., D.R.P. 121976; *Frdl.* **6**, 1263; *C.* **1901** II, 151). — Farbloses dickes Öl. Kp_{15}: 190° (H. F., D.R.P. 121976). — Mit Dichromat und

Schwefelsäure entsteht 2.2.4-Trimethyl-hexahydrobenzaldehyd (Bd. VII, S. 46) (H. F., D.R.P. 121975; *Frdl.* **6**, 1266; *C.* **1901** II, 248).

[2-Methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-anilin $C_{17}H_{27}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der nicht näher beschriebenen chlorhaltigen Base, welche man aus [6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-anilin (Syst. No. 1823) durch PCl_5 erhält, durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 121976; *Frdl.* **6**, 1264; *C.* **1901** II, 151). Aus [2-Methyl-5-isopropyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzyl]-anilin (s. u.) durch Reduktion (H. F., D.R.P. 121976). — Farbloses Öl. Kp_{33}: 215°.

Cyclopentenylanilin vom Siedepunkt 260°, Anilinocyclopenten vom Siedepunkt 260° $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_5H_7$. *B.* Durch langsames Einfließenlassen von 285 g Chlorcyclopenten (Bd. V, S. 62) in 777 g Anilin unter Kühlung (NOELDECHEN, *B.* **33**, 3349). — Basisch riechendes Öl. Kp: 260°; Kp_{25}: 152—153°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien und verd. Mineralsäuren. — $C_{11}H_{13}N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 140—142° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{11}H_{13}N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 197° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{11}H_{13}N + C_2H_2O_4$. F: 122° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Würfelförmige Krystalle (aus Benzol). F: 154—155° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heißem Benzol. — $2C_{11}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Goldgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 140°.

Cyclopentenylanilin vom Siedepunkt 257—262°, Anilinocyclopenten vom Siedepunkt 257—262° $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_5H_7$. *B.* Durch Eintragen von 29 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g Anilinocyclopenten vom Kp_{25}: 152—153° in 580 g Amylalkohol (NOELDECHEN, *B.* **33**, 3352). — Öl. Riecht eigenartig scharf. Kp: 257—262°. — $C_{11}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168° (Zers.). Unlöslich in konz. Salzsäure; in Wasser viel schwerer löslich als das salzsaure Salz des Anilinocyclopentens vom Siedepunkt 260°. — $2C_{11}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinisch rotgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 135°.

[2.2.4-Trimethyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzyl]-anilin $C_{16}H_{23}N =$
$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C{<}\begin{matrix}CH\text{———}CH_2\\C(CH_3)_2 \cdot CH_2\end{matrix}{>}CH \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{<}\begin{matrix}CH{=\!=}CH\\C(CH_3)_2 \cdot CH_2\end{matrix}{>}CH \cdot CH_3$.
Zur Konstitution vgl. MERLING, WELDE, *A.* **366**, 122, Anm. 7. — *B.* Aus der nicht näher beschriebenen chlorhaltigen Base, welche man aus [6-Oxy-2.2.4-trimethyl-hexahydrobenzyl]-anilin durch PCl_5 erhält, durch Kochen mit Kalihydrat und Alkohol (Höchster Farbw., D.R.P. 119879; *Frdl.* **6**, 1259; *C.* **1901** I, 1025). — Geruchloses Öl. Kp_{19}: 187° (H. F., D.R.P. 119879). — Mit Dichromat und Schwefelsäure entsteht 2.2.4-Trimethyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzaldehyd (Bd. VII, S. 88, No. 26) (H. F., D.R.P. 121975; *Frdl.* **6**, 1265; *C.* **1901** II, 248). — Bei der Einw. von Natrium auf die alkoh. Lösung entsteht [2.2.4-Trimethyl-hexahydrobenzyl]-anilin (S. 172) (H. F., D.R.P. 121976; *Frdl.* **6**, 1263; *C.* **1901** II, 151).

Fenchylanilin, Phenylfenchylamin $C_{16}H_{23}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Entsteht neben Fenchen $C_{10}H_{16}$ (Bd. V, S. 162) beim Kochen von Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (Bd. V, S. 105) [dargestellt aus Dl-Fenchylalkohol (Bd. VI, S. 70) und PCl_5 in Petroläther oder Chloroform] mit Anilin (WALLACH, *A.* **263**, 150; vgl. W., *A.* **302**, 382; GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 277). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94° (W.).

[2-Methyl-5-isopropyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzyl]-anilin $C_{17}H_{25}N =$
$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C{<}\begin{matrix}CH \cdot CH[CH(CH_3)_2]\\CH(CH_3)\text{——}CH_2\end{matrix}{>}CH_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{<}\begin{matrix}CH:C[CH(CH_3)_2]\\CH(CH_3)\text{——}CH_2\end{matrix}{>}CH_2$.
B. Aus [6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-anilin (Syst. No. 1823) durch folgeweise Einw. von Phosphorpentachlorid und Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der entstandenen chlorhaltigen Base mit alkoh. Kalilauge (Höchster Farbw., D.R.P. 119879; *Frdl.* **6**, 1261; *C.* **1901** I, 1025). — Kp_{11}: 193°.

3^1-Anilino-1.3.7.7-tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 3-[Anilinomethyl]-camphan $C_{17}H_{25}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3^1-Anilino-1.3.7.7-tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (s. folgenden Artikel),

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CH_2\\ |\quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

sowie aus der durch Einw. von PCl_5 auf 3-[Anilino-methyl]-borneol (Syst. No. 1824) entstandenen chlorhaltigen Base durch Einw. von Natrium in Alkohol (Höchster Farbw., D.R.P. 121976; *Frdl.* **6**, 1263; *C.* **1901** II, 151). — Farbloses dickes Öl. Kp_{20}: 220°.

3¹-Anilino-1.3.7.7-tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) $C_{17}H_{23}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf 3-[Anilino-methyl]-borneol (Syst. No. 1824) erhält man eine chlorhaltige Base, welche beim Erhitzen im Wasserbade und in einer Wasserstoffatmosphäre langsam, schnell bei 130° zu dem Hydrochlorid des 3¹-Anilino-1.3.7.7-tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(2) erstarrt (Höchster Farbw., D.R.P. 119879; *Frdl.* **6**, 1260; *C.* **1901** I, 1025). Entsteht auch durch Einw. von alkoh. Kali auf die chlorhaltige Base (H. F., D.R.P. 119879). — Farblose Krystalle. F: 38°; Kp_{20}: 211—212° (H. F., D.R.P. 119879). — Durch Natrium in Alkohol entsteht 3-[Anilinomethyl]-camphan (s. vorangehenden Artikel) (H. F., D.R.P. 121976).

$$\begin{array}{lcl} H_3C{-}C(CH_3){-}CH & & \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 & & \| \\ H_2C{-}CH & & C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = (C_6H_5)_2NH$.

Bildung.

Neben Anilin und Diphenyläther beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzinkammoniak auf ca. 330° (Merz, Weith, *B.* **13**, 1299; Merz, Müller, *B.* **19**, 2902). Bei der Bildung aus Phenol und Chlorzinkammoniak wird um so mehr Diphenylamin erhalten, je weniger Chlorzinkammoniak angewendet und je länger und höher (aber nicht über 340—350°) erhitzt wird (Merz, Mü., *B.* **19**, 2907, 2917). Beim Erhitzen von Phenol mit Phospham auf 400° unter Druck (Vidal, *C.* **1897** II, 517; D.R.P. 64346; *Frdl.* **3**, 13). Beim Überleiten von Anilindämpfen über frisch reduziertes Nickel oberhalb 300° (Sabatier, Senderens, *C. r.* **133**, 323). Beim Erhitzen von Anilin mit $SbCl_3$ auf 290—300° (Buch, *B.* **17**, 2639). Bei 8-stdg. Erhitzen von Anilin mit Brombenzol und Natronkalk auf 360—380° (Merz, Paschkowezky, *J. pr.* [2] **48**, 462). Beim Kochen von Anilin mit Brombenzol in Gegenwart von Cuprojodid und Kaliumcarbonat (Goldberg, D.R.P. 187870; *C.* **1907** II, 1465). Beim Erhitzen von Anilin mit Phenol und $SbCl_3$ auf 250—260° (Buch). Beim Erhitzen von Chlorzink-Anilin mit Phenol auf 250—260° (Merz, Weith). Beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin auf 210—240°, zweckmäßig unter Druck (de Laire, Girard, Chapoteaut, *C. r.* **63**, 92; *Z.* **1866**, 438). Durch Kochen von Acetanilid in Nitrobenzollösung mit Brombenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferjodür und Verseifung des zunächst entstandenen Acetyldiphenylamins (Goldberg, Sissoeff, *B.* **40**, 4543; vgl. Go., D.R.P. 187870; *C.* **1907** II, 1465). Aus Benzoldiazoniumpikrat (Syst. No. 2193) und NH_3-Gas (Silberrad, Rotter, *Soc.* **89**, 168). Beim Erhitzen von Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit Anilin auf 150°, neben 2- und 4-Amino-diphenyl (Hirsch, *B.* **25**, 1973; D.R.P. 62309; *Frdl.* **3**, 36). Neben intensiv gefärbten Substanzen bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf Phenylmagnesiumbromid (Wieland, Gambarjan, *B.* **39**, 1499). Beim Erhitzen von 3- oder 4-Oxy-diphenylamin (Syst. No. 1840 bezw. 1846) mit Zinkstaub (Calm, *B.* **16**, 2789, 2801). Aus Diphenylbenzal-hydrazin (Syst. No. 1958) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (Franzen, *B.* **38**, 1416; *J. pr.* [2] **72**, 217). Bei der trocknen Destillation von phenyliertem Rosanilin (Anilinblau, Syst. No. 1866) (A. W. Hofmann, *J.* **1863**, 417; *A.* **132**, 163).

Darstellung.

Man erhitzt 1 Mol.-Gew. salzsaures Anilin mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Anilin, zweckmäßig im geschlossenen Gefäß, 30—35 Stdn. auf 210—240° und behandelt das erhaltene Reaktionsgemisch mit Salzsäure und der 20—30-fachen Menge warmen Wassers; dabei scheidet sich das aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzte Diphenylamin auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab (de L., Gi., Ch., *C. r.* **63**, 93; *Z.* **1866**, 438).

Physikalische Eigenschaften.

Blätter (aus Ligroin). Geruch blumenartig, Geschmack brennend (A. W. Hofmann, *A.* **132**, 164). Monoklin (Bodewig, *Z. Kr.* **3**, 411; *J.* **1879**, 442). F: 52,8° (Büchner, *Ph. Ch.* **59**, 305), 52,85° (Bogojawlenski, *C.* **1905** II, 946; v. Narbutt, *Ph. Ch.* **53**, 712), 54° (Merz, Weith, *B.* **9**, 1511), 54,09° (Ssobolewa, *Ph. Ch.* **42**, 80; Ж. **34**, 719). Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: Heydweiller, *Ann. d. Physik* [N. F.] **64**, 728. Krystallisationsgeschwindigkeit: Friedländer, Tammann, *Ph. Ch.* **24**, 152; Padoa, Galeati, *R. A. L.* [5] **13** II, 108; *G.* **35** I, 184. Kp_{760}: 302° (korr.); $Kp_{727,5}$: 300° (korr.) (Graebe, *A.* **238**, 363). D_4 (fest): 1,159 (Schröder, *B.* **12**, 563); D_{20}^{20}: 1,160 (Robertson, *Soc.* **81**, 1242). Fast unlöslich in Wasser (A. W. Hofmann, *A.* **132**, 164). Mit blutroter Farbe in verflüssigtem Schwefeldioxyd leicht löslich (Walden, *B.* **32**, 2864). Löslichkeit in verflüssigtem CO_2: Bü., *Ph. Ch.* **56**, 257, 304. 100 Tle. einer gesättigten Lösung in Hexan enthalten bei 0° 2,6 Tle., bei 10°

3,8 Tle., bei 20° 6,7 Tle., bei 30° 13,8 Tle., bei 40° 47,0 Tle., bei 50° 94,5 Tle. Diphenylamin (ÉTARD, *Bl.* [3] **9**, 86). Bei 19,5° lösen 100 Tle. Methylalkohol 57,5 Tle. Diphenylamin, 100 Tle. Äthylalkohol 56 Tle. (LOBRY DE BRUYN, *Ph. Ch.* **10**, 784). Leicht löslich in Äther (A. W. HOF., *A.* **132**, 164), sehr leicht in Eisessig (HINRICHS, *Bl.* [3] **33**, 1002). Wärmetönung beim Lösen von Diphenylamin in Essigsäure: ŚWIĘTOSŁAWSKI, *C.* **1909** II, 2145; *Ph. Ch.* **72**, 64. 100 Tle. einer gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff enthalten bei 0° 33,7 Tle., bei 10° 46,8 Tle., bei 20° 60,9 Tle., bei 30° 76,0 Tle. Diphenylamin (É.). Schmelztemperaturen der Gemische von Diphenylamin und Phenanthren: v. N. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 542. Mol.-Refr. in Benzollösung: ZECCHINI, *G.* **23** II, 43. Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **91**, 1496. Wenn man Diphenylamin an der Luft erhitzt, so zeigt es nach dem Schmelzen deutliches Leuchten; Luminescenz wird auch beobachtet, wenn man Diphenylamin mit Kaliumhydroxyd schmilzt oder in heißem alkoh. Kali an der Luft schüttelt (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 90). Lichtelektrische Erscheinungen im Diphenylamin-Dampf: STARK, *C.* **1909** II, 1110. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Schmelzwärme: STILLMANN, SWAIN, *Ph. Ch.* **29**, 705; BOGOJAWLENSKI. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1542,6 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *C. r.* **125**, 1103), 1535,9 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 417), 1535,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *Ph. Ch.* **6**, 355), bei konst. Druck: 1537,2 Cal. (LEM.), 1536,9 Cal. (STOH., KLE., LANG.). Spezifische Wärme: BOGOJAWLENSKI. Wärmeleitfähigkeit: LEES, *C.* **1905** I, 652. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 115. Verhält sich bei der Titration neutral gegen Phenolphthalein und gegen Helianthin (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1023). Die Salze des Diphenylamins verlieren schon beim Waschen mit Wasser alle Säure (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 164). Absorptionsgeschwindigkeit für Chlorwasserstoffgas: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 324.

Chemisches Verhalten.

Beim Durchleiten von Diphenylamin durch ein glühendes Rohr entsteht Carbazol (Syst. No. 3086), daneben Wasserstoff, Ammoniak, Benzol und Anilin (GRAEBE, *B.* **5**, 377; *A.* **167**, 128; **174**, 180). Diphenylamin wird durch elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Lösung in eine undeutlich krystallinische Verbindung übergeführt, die bei der Reduktion mit Zinkstaub N.N'-Diphenyl-benzidin (Syst. No. 1786) liefert (USCHAKOW, Ж. **38**, 961; *C.* **1907** I, 406). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung entstehen amorphe Produkte, von denen das in Alkali unlösliche Produkt durch Zinkstaubdestillation in Diphenylbenzidin übergeführt werden kann (U., Ж. **37**, 913; **38**, 959; *C.* **1906** I, 342; **1907** I, 406). Einw. von Acetylperoxyd auf Diphenylamin s. S. 177. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung werden Chinondianil $C_6H_5 \cdot N:C_6H_4:N \cdot C_6H_5$ (S. 207), Oxalsäure, CO_2 und andere Produkte erhalten (v. BANDROWSKI, *M.* **7**, 375). Diphenylamin gibt mit Bleidioxyd in Benzol oder mit $KMnO_4$ in Aceton Tetraphenylhydrazin (Syst. No. 1950), das mit konz. Schwefelsäure eine anfangs violette, sofort tiefblau werdende Färbung gibt (WIELAND, GAMBARJAN, *B.* **39**, 1500, 1501). Blaue Lösungen entstehen gleichfalls bei der Einw. von Salpetersäure auf Diphenylamin in konz. Salzsäure (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 165) oder von salpetriger Säure auf Diphenylamin in konz. Schwefelsäure (KOPP, *B.* **5**, 284) sowie von verschiedenen anderen Oxydationsmitteln auf Diphenylamin in konz. Schwefelsäure (LAAR, *B.* **15**, 2086). Zur Erklärung dieser Farbreaktion vgl. WIE., GA., *B.* **39**, 1499, 3036; WIE., *B.* **40**, 4260; **41**, 3478, 3498; GA., *B.* **41**, 3507 [1]). Beim Behandeln von Diphenylaminnatrium mit Jod entsteht Tetraphenylhydrazin (CHATTAWAY, INGLE, *Soc.* **67**, 1091). Diphenylamin reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *C.* **1903** I, 72). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Luft und Wasserdampf entsteht Carbazol (WALTER, D. R. P. 168291; *C.* **1906** I, 1199). Bildung von Carbazol bei der thermischen Zersetzung von Diphenylamin s. oben. Die Einw. von Nickel und überschüssigem Wasserstoff auf Diphenylamin bei 190—210° liefert in der Hauptsache Cyclohexylanilin (S. 172) und Dicyclohexylamin (S. 6), daneben entstehen Benzol, Anilin und Cyclohexylamin (S. 5); arbeitet man bei 250°, so werden ausschließlich Cyclohexan und Ammoniak erhalten (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 460). Beim Erhitzen von Diphenylamin in komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd auf 225—230° entstehen Dicyclohexylamin und Cyclohexylamin (IPATJEW, *B.* **41**, 992; Ж. **40**, 492).

Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Diphenylamin in Eisessig wird 2.4.2'.4'(?)-Tetrachlor-diphenylamin (Syst. No. 1670) neben anderen Produkten erhalten (GNEHM, *B.* **8**,

---

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von WIELAND (*A.* **381**, 200, 210), wonach die Blaufärbung der schwefelsauren Lösung von Diphenylamin durch Oxydationsmittel auf der Bildung der Verbindung

$C_6H_4 < \begin{matrix} N(C_6H_5)(O \cdot SO_3H) \\ N(C_6H_5)(O \cdot SO_3H) \end{matrix} > C_6H_4$ beruht.

1040). Chloriert man Diphenylamin in Eisessig zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100°, so erhält man ein krystallinisches Produkt, das bei weiterer Chlorierung mit Chlorjod bei 200° bis ca. 350° Perchlorbenzol liefert (RUOFF, *B.* **9**, 1493). Beim Behandeln von Diphenylamin in Alkohol mit Brom entsteht 2.4.2'.4'-Tetrabrom-diphenylamin (Syst. No. 1670) (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 166; GNEHM, *B.* **8**, 925). Beim Behandeln von Diphenylamin in Eisessig mit Brom werden 2.4.2'.4'-Tetrabrom- und 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-diphenylamin erhalten (GN., *B.* **8**, 926). Behandelt man Diphenylamin in der Kälte mit Brom und erhitzt das erhaltene im überschüssigen Brom gelöste Produkt unter Zugabe von Jod zunächst auf 100° und schließlich auf 240—250°, so erhält man Oktabrom-diphenylamin (GESSNER, *B.* **9**, 1511). Die erschöpfende Bromierung des Diphenylamins, schließlich in Gegenwart von Jod bei 350°, führt zu Dekabromdiphenylamin $(C_6Br_5)_2NH$(?) (Syst. No. 1670) (GE.). Kocht man 50 g Diphenylamin 2 Stdn. mit 250 g Jod in 2 l Alkohol in Gegenwart von 200 g Quecksilberoxyd und vermischt die erhaltene heiß filtrierte Lösung mit einer Lösung von 200 g KI in 2 l Wasser, so erhält man x.x'-Dijod-diphenylamin (CLASSEN, D.R.P. 81928; *Frdl.* **4**, 1095). — Verhalten von Diphenylamin gegen nitroso Gase in eisessigsaurer Lösung: MELDOLA, *Chem. N.* **37**, 56. Durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$ erhalten) in die eisgekühlte alkoholische Lösung entsteht nach 20 Minuten N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin (Syst. No. 1671), nach 3 Stdn. bildet sich eine orange krystallinische Masse, die in Alkohol schwer löslich ist, bei 156—170° schmilzt und wahrscheinlich mit dem von MEL. (*Chem. N.* **37**, 56) in Eisessiglösung erhaltenen Produkte identisch ist (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2535). Leitet man nitrose Gase (aus $As_2O_3 + HNO_3$ erhalten) in die Lösung des Diphenylamins in Chloroform, so erhält man im wesentlichen 4.4'-Dinitro-diphenylamin (Syst. No. 1671), daneben 2.4-Dinitro-diphenylamin und ein Trinitroprodukt (ST., HOFF.). Beim Zutropfen von N_2O_4 zur Lösung des Diphenylamins in CS_2 entsteht N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin (ST., HOFF.). Beim Eintragen von salzsaurem Diphenylamin in eine gesättigte, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung der gleichen Gewichtsmenge KNO_2 entsteht N-Nitroso-diphenylamin (Syst. No. 1666) (WITT, *B.* **9**, 857). Dieses entsteht auch beim allmählichen Eintragen von $NaNO_2$ in eine gekühlte Lösung von Diphenylamin in Alkohol und Salzsäure (E. FISCHER, *A.* **190**, 174) und bei der Einw. von Äthylnitrit auf Diphenylamin in Benzol (WITT, *B.* **8**, 857). Beim Erwärmen eines Gemisches von 20 g Diphenylamin, 15 ccm Salpetersäure (D: 1,424), 35 g Isoamylnitrit und 100 ccm Alkohol wird N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin erhalten (WITT, *B.* **11**, 756). Löst man 10 g Diphenylamin in 100 g Eisessig und versetzt die Lösung unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 10° nacheinander mit 8,2 g 50%iger $NaNO_2$-Lösung, 3 g H_2SO_4 und 18,6 ccm einer 20%igen Lösung von HNO_3 (40° Bé) in Eisessig, so erhält man ebenfalls N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin (Syst. No. 1671) (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1175). Beim Erwärmen von Diphenylamin mit Salpetersäure entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamin (Syst. No. 1671) (GNEHM, *B.* **7**, 1401). Dieses entsteht auch beim Eingießen der schwefelsauren Diphenylaminlösung in rauchende Salpetersäure (MERTENS, *B.* **11**, 845). Über die Nitrierung von Diphenylamin unter verschiedenen Bedingungen vgl. auch TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1405.

Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Salmiak und Chlorzinkammoniak auf 350—360° wird Anilin gebildet (MERZ, MÜLLER, *B.* **19**, 2913, 2917). Diphenylamin läßt sich durch 6-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 im geschlossenen Rohr auf 250° und nachfolgendes Auskochen des Rohrinhaltes mit heißem Wasser in Phosphorigsäure-mono-diphenylamid (?) (Syst. No. 1667) überführen (MICHAELIS, *A.* **326**, 222; vgl. M., SCHENK, *A.* **260**, 39). Bei 12-stdg. Erhitzen von Diphenylamin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 160° im geschlossenen Rohr wird Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid (Syst. No. 1667) gebildet (OTTO, *B.* **28**, 613). Beim Erhitzen von 10 Tln. Diphenylamin mit 4 Tln. Schwefel auf 250—300° entstehen Thiodiphenylamin $C_6H_4<^{S}_{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 4198) und geringe Mengen eines penetrant riechenden Öles (BERNTHSEN, *B.* **16**, 2897; *A.* **230**, 77; D.R.P. 25150; *Frdl.* **1**, 252). Beim Zusammenbringen von 3 Mol.-Gew. Diphenylamin mit 1 Mol.-Gew. SCl_2 in Benzol unter Kühlung wird Thiodiphenylamin erhalten (HOLZMANN, *B.* **21**, 2064; vgl. BER., *A.* **230**, 87). Thiodiphenylamin entsteht auch beim Erhitzen von Sb_2S_5 mit Diphenylamin oder Natriumthiosulfat mit salzsaurem Diphenylamin (BER., *A.* **230**, 87). Diphenylamin löst sich in salpetrigsäurefreier konz. Schwefelsäure ohne Färbung auf (HERZ, *B.* **23**, 2540). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit konz. Schwefelsäure auf 150—170° werden Diphenylamin-disulfonsäure-(4.4')(?) (Syst. No. 1923) und Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) (Syst. No. 1923) gebildet (MERZ, WEITH, *B.* **5**, 283; *B.* **6**, 1513; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). Beim Erwärmen von 1 Tl. Diphenylamin mit 1 Tl. konz. und 3 Tln. rauchender (20% SO_3 enthaltender) Schwefelsäure während 12—15 Stdn. auf 80° werden in der Hauptsache N.N'-Diphenyl-benzidin (Syst. No. 1786) und N.N'-Diphenyl-benzidinsulfon $C_6H_5 \cdot HN \cdot C_6H_3 \langle SO_2 \rangle C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2641) erhalten (KADIERA, *B.* **38**, 3576; vgl. DAHL & Co., D.R.P. 106511; *C.* **1900** I, 742). Über das Verhalten von Diphenylamin zu verschiedenen Sulfurierungsmitteln vgl.

GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **12**, 1027, 1053. Überführung in braune Baumwollfarbstoffe durch folgeweise Sulfurierung, Nitrierung und Verschmelzung mit Schwefelnatrium: DAHL & Co., D.R.P. 102821; *C.* **1899** II, 328. Diphenylamin liefert mit Quecksilberacetat in Alkohol in Gegenwart von etwas Essigsäure p-Anilino-phenylquecksilberacetat $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 2355) (PRUSSIA, *G.* **29** II, 130; vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038).

Diphenylamin gibt mit Methyljodid Methyldiphenylamin (S. 180) (BARDY, *C. r.* **73**, 751; *Z.* **1871**, 469). Diphenylaminkalium reagiert mit Brombenzol in der Wärme unter Bildung von Triphenylamin (MERZ, WEITH, *B.* **8**, 1515). Erhitzt man Diphenylamin mit Jodbenzol in Nitrobenzollösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver zum Sieden, so erhält man Triphenylamin (GOLDBERG, NIMEROVSKY, *B.* **40**, 2452). Das Natriumsalz des Diphenylamins liefert mit Benzylchlorid Diphenylbenzylamin (Syst. No. 1695) (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* **144**, 274; *Bl.* [4] 1, 344). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Diphenylamin in Gegenwart von $ZnCl_2$ mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 100°, so entsteht 4(?)-Anilino-diphenylmethan (Syst. No. 1734); mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid entsteht bei 110° 4(?)-[Phenylbenzyl-amino]-diphenylmethan (Syst. No. 1734) (MELDOLA, *Soc.* **41**, 198, 199). Durch Erhitzen von m-Dichlor-benzol oder auch o-Dichlor-benzol mit Diphenylaminkalium wird Tetraphenyl-m-phenylendiamin (Syst. No. 1758) gebildet (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **32**, 1914; HAEU., *B.* **33**, 939; **34**, 38). Beim Erhitzen von Diphenylaminkalium mit p-Dichlorbenzol auf 240—245° entsteht ein Gemisch von Tetraphenyl-p-und-m-phenylendiamin (HAEU., BAUER, *B.* **32**, 1912; HAEU., *B.* **34**, 38). Beim Erwärmen von Diphenylamin mit Chloroform in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ entsteht Acridin (Syst. No. 3088) (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* **17**, 102; BERNTHSEN, *A.* **224**, 10). Diphenylamin liefert bei mäßigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid (Bd. V, S. 300) und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade Diphenylamingrün (Syst. No. 1865) (MEL., *Soc.* **41**, 192; vgl. DOEBNER, *B.* **15**, 237). Beim Verschmelzen von $ZnCl_2$ mit einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Diphenylamin und 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhielt BERNTHSEN (*A.* **224**, 28) ein Produkt, aus dem sehr geringe Mengen 9-Phenyl-acridin (Syst. No. 3092) isoliert werden konnten. Sättigt man äquimolekulare Mengen Diphenylamin und Nitrobenzol mit trocknem Chlorwasserstoff und erhitzt die Mischung 8 Stdn. auf 230°, so entsteht „Triphenylendiamin" $C_{18}H_{12}N_2$ (?) (S. 129) (v. DECHEND, WICHELHAUS, *B.* **8**, 1612). Beim Kochen von Diphenylamin mit p-Jod-nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzollösung erhält man 4-Nitro-triphenylamin (Syst. No. 1671) (GAMBARJAN, *B.* **41**, 3510). Beim Erhitzen von 19 g Diphenylamin mit 20 g p-Nitro-benzylchlorid entsteht Diphenylaminblau (Syst. No. 1865) neben anderen Produkten (WEDEKIND, GENSWA, *A.* **307**, 291).

Beim Behandeln von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol unter Druck wird Methyldiphenylamin (S. 180) gebildet (BARDY, *C. r.* **78**, 751; *Z.* **1871**, 469). Dieses entsteht auch beim Erwärmen von Diphenylamin mit 1,2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf dem Wasserbade (ULLMANN, *A.* **327**, 113). Reaktion von Diphenylamin mit Äthylnitrit s. S. 176. Über die Einw. von Isoamylnitrit und Salpetersäure in Alkohol auf Diphenylamin s. S. 176.

Kondensation von Diphenylamin mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure: Höchster Farbw., D.R.P. 58072, 67013; *Frdl.* **3**, 79, 114. Verrührt man geschmolzenes Diphenylamin mit Formaldehydlösung und läßt das Reaktionsprodukt in 90—100° warme Natriumdisulfitlösung einlaufen, so erhält man die Verbindung $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 186) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 158718; *C.* **1905** I, 784). Diphenylamin liefert mit Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) in Äther Methylen-bis-diphenylamin (S. 186) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1577). Bei der Einw. von Acrolein auf die alkoh. Diphenylaminlösung erhält man Allyliden-bis-diphenylamin (S. 193) (LEEDS, *B.* **15**, 1158). Über die Einw. von α-Naphthochinon auf Diphenylamin bei Gegenwart von Salzsäure vgl. ZINCKE, *B.* **12**, 1647; PLIMPTON, *Soc.* **37**, 642.

Beim 12-stdg. Erhitzen von 100 g Diphenylamin mit 30 g Ameisensäure auf 120° bis 180° entsteht Formyl-diphenylamin (S. 235) (WILLM, GIRARD, *Bl.* [2] **24**, 99; *B.* **8**, 1196; *J.* **1879**, 1201). Diphenylamin liefert mit Ameisensäure oder krystallisierter Oxalsäure in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 210—270° in geringer Menge Acridin (Syst. No. 3088) (BERNTHSEN, *A.* **224**, 3, 6). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 220° 9-Methylacridin (Syst. No. 3088) (BESTHORN, O. FISCHER, *B.* **16**, 74; BER., *A.* **224**, 35; DECKER, *B.* **38**, 2502). Liefert mit Essigsäureanhydrid Essigsäure-diphenylamid (S. 247) (CLAUS, *B.* **14**, 2366; KAUFMANN, *B.* **42**, 3484), mit Chloracetylchlorid in Benzol Chloressigsäurediphenylamid (S. 248) (FRERICHS, *Ar.* **241**, 220). Bei der Einw. von Acetylperoxyd werden Tetraphenylhydrazin (Syst. No. 1950), 2-Oxy-N-acetyl-diphenylamin (Syst. No. 1833) und 2-Oxy-4'-diphenylamino-N-acetyl-diphenylamin (Syst. No. 1836) erhalten (GAMBARJAN, *B.* **42**, 4010). Salzsaures Diphenylamin liefert mit Acetonitril bei 140—150° N.N-Diphenyl-acetamidin (BERNTHSEN, *A.* **192**, 25); erhitzt man auf etwa 200°, so erhält man daneben in geringer Menge 9-Methyl-acridin (Syst. No. 3088) (BER., *A.* **192**, 29; *A.* **224**, 34). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Propionsäure und $ZnCl_2$ auf 220—240° entsteht 9-Äthyl-acridin (Syst. No. 3088) (VOLPI, *G.* **21** II, 229). Diphenylamin liefert mit α-Brom-propionsäure-äthylester bei 195—200° α-Diphenylamino-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **31**, 2678). Mit α-Brom-

propionylbromid entsteht α-Brom-propionsäure-diphenylamid (Bi.). Analog reagieren andere α-Brom-fettsäurebromide, z. B. α-Brom-butyrylbromid, α-Brom-isobutyrylbromid oder α-Brom-isovalerylbromid (Bi.). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Buttersäure in Gegenwart von $ZnCl_2$ oberhalb 200° entsteht 9-Propyl-acridin (Syst. No. 3088) (V., *G.* **21** II, 232). Analog reagieren Isovaleriansäure (BERNTHSEN, *A.* **224**, 41), Palmitinsäure (V., *G.* **21** II, 235) oder Benzoesäure (BER., *A.* **224**, 13). Diphenylamin gibt mit Dibenzoylperoxyd in Chloroformlösung 2-Oxy-N-benzoyl-diphenylamin (Syst. No. 1833) und Benzoesäure (GAM.). Beim Erwärmen von Diphenylamin mit Benzoylchlorid erhält man Benzoyl-diphenylamin (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 166). Erwärmt man in Gegenwart von $ZnCl_2$, so entsteht Diphenylamingrün (Syst. No. 1865) (MELDOLA, *Soc.* **41**, 193). Mit Benzoylisothiocyanat (Bd. IX, S. 222) in Benzol entsteht N.N-Diphenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff (Syst. No. 1639) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **83**, 693). Salzsaures Diphenylamin liefert beim Erhitzen mit Benzonitril im geschlossenen Rohr auf 180—190° N.N-Diphenyl-benzamidin $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot N(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1611) und bei 230—250° 9-Phenyl-acridin (Syst. No. 3092) (BERNTHSEN, *A.* **192**, 5, 19; **224**, 1). Bei längerem Erhitzen von Diphenylamin mit Zimtsäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 240—250° bildet sich neben anderen Produkten etwas 9-Phenyl-acridin (Syst. No. 3092) (BER., *B.* **20**, 1552). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Zimtsäurechlorid entsteht Zimtsäure-diphenylamid (Syst. No. 1612) (BER., *B.* **20**, 1554). Fügt man zu 100 g auf 110° erhitztem Diphenylamin innerhalb einer Stunde 200 g wasserhaltige Oxalsäure, erhitzt dann auf 132° und läßt 8 Stdn. auf dieser Temperatur, so erhält man Triphenylpararosanilin (Syst. No. 1865) (HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1963). WILLM, GIRARD (*Bl.* [2] **24**, 99; B. **8**, 1195) erhielten beim Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure neben Triphenylpararosanilin auch Formyl-diphenylamin. Diphenylamin gibt mit Oxalsäure-diphenylester (Bd. VI, S. 155) in siedendem Benzol, sowie beim Erhitzen mit dem Ester auf 180° Diphenyl-oxamidsäurephenylester (BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3440; BI., FRÖHLICH, *B.* **39**, 3980). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Diphenylamin mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure entstehen Tetraphenyl-succinamid (Syst. No. 1618) und Diphenyl-succinamidsäure (Syst. No. 1618) (PIUTTI, *G.* **14**, 467). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Diphenylamin in Gegenwart von $ZnCl_2$ werden β-[Acridyl-(9)]-propionsäure (Syst. No. 3264) (VOLPI, *G.* **22** II, 553) sowie eine bei ca. 92° schmelzende gelbe basische Verbindung erhalten (SCHENK, B. **39**, 2427). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Fumarsäure entsteht Fumarsäure-bis-diphenylamid (Syst. No. 1618) (PIUTTI, *G.* **19**, 22). Diphenylamin gibt beim Erhitzen mit Citraconsäure in wäßr. Lösung kein Anilid bezw. Anil (Trennung von Anilin und anderen primären Aminen) (MICHAEL, *Am.* **9**, 194). Diphenylamin liefert mit Phthalylchlorid Phthalsäure-bis-diphenylamid (Syst. No. 1618) (LELLMANN, B. **15**, 830). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Diphenylamin mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (PIUTTI, *A.* **227**, 192). Schmilzt man äquimolekulare Mengen Diphenylamin und Phthalsäureanhydrid zusammen und erhitzt die Schmelze eine Stunde auf 250°, so erhält man Phthalsäure-mono-diphenylamid (Syst. No. 1618) (PI., *A.* **227**, 190). Bei längerem Erhitzen von Diphenylamin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 180—200° entsteht 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure (Syst. No. 3268) (BERNTHSEN, *A.* **224**, 45).

Bei der Einw. von trockner Kohlensäure auf Diphenylaminkalium in Äther entsteht das Kaliumsalz der Diphenylcarbamidsäure (Syst. No. 1639) (HAEUSSERMANN, *J. pr.* [2] **58**, 368). Aus Diphenylamin und Chlorameisensäure-äthylester bildet sich Diphenylcarbamidsäure-äthylester (MERZ, WEITH, B. **5**, 284; HAGER, *B.* **18**, 2574). Diphenylamin liefert mit Phosgen je nach den Bedingungen Diphenylcarbamidsäurechlorid oder Tetraphenylharnstoff (Syst. No. 1639) (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* **361**, 56; vgl. MICHLER, B. **9**, 1665; **9**, 396; GIRARD, WILLM, *Bl.* [2] **25**, 251; E., HUTH, *J. pr.* [2] **58**, 6; CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 71). Die Einw. von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) auf Diphenylamin bei 150—170° führt zu N.N.N'.N'-Tetraphenyl-guanidin (Syst. No. 1639); oberhalb 250° wird vorwiegend 2.4.6-Tris-[diphenylamino]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3988) neben sehr wenig N.N.N'.N'-Tetraphenyl-guanidin gebildet (WEITH, *B.* **7**, 843, 848). Aus Diphenylamin und Cyanurchlorid (Syst. No. 3799) entsteht 2.4.6-Tris-[diphenylamino]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3988) (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 3219). Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Bromcyan (Bd. III, S. 39) entsteht Diphenylcyanamid (Syst. No. 1639) (v. BRAUN, B. **33**, 1451). Beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) entsteht ω.ω-Diphenyl-biguanid $(C_6H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Syst. No. 1639) (EMICH, *M.* **12**, 20). Beim Vermischen der äther. Lösungen von Diphenylamin mit Thiophosgen $CSCl_2$ entsteht Tetraphenylthioharnstoff (Syst. No. 1639) (BERGREEN, *B.* **21**, 340). Diphenylamin gibt mit Phosphoryltristhiocarbimid (Bd. III, S. 172) die Verbindung $(C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot PO(NCS)_2$ (Syst. No. 1639) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 2161). Mit Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) in Benzol entsteht N.N-Diphenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (Syst. No. 1639) (D., T., *Soc.* **93**, 689). — Diphenylamin liefert beim Erhitzen mit Salicylsäure in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 170—175° 9-[2-Oxy-phenyl]-acridin (Syst. No. 3121) (LANDAUER, *Bl.* [3] **31**, 1085); analog verläuft die Reaktion mit p-Oxy-benzoesäure; mit m-Oxy-benzoesäure wurde bei 245—260° der Äther des 9-[3-Oxy-phenyl]-acridins

$\left[N\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C\cdot C_6H_4-\right]_2 O$ (Syst. No. 3121) erhalten (LAN.). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Salol (Bd. X, S. 76) entsteht Salicylsäure-diphenylamid (Syst. No. 1647) (COHN, *J. pr.* [2] **61**, 548). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Äpfelsäure entsteht Fumarsäure-bis-diphenylamid (Syst. No. 1618) (PIUTTI, *G.* **16**, 22). Bei der trocknen Destillation von Diphenylamin mit schleimsaurem Kalium (Bd. III, S. 583) wird die Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$ (S. 180) erhalten (LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 2095).

Diphenylamin liefert mit Benzolsulfochlorid bei 200° Benzolsulfonsäure-diphenylamid (Syst. No. 1665) (WALLACH, *A.* **214**, 220). Analog entsteht mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Na_2CO_3 bei 150° oder bei 100° in Pyridin-Lösung p-Toluolsulfonsäure-diphenylamid (Syst. No. 1665) (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 1441).

Beim Behandeln eines Gemisches von Diphenylamin und o-Toluidin mit Brom wird Triphenylrosanilin (Anilinblau, Syst. No. 1866) gebildet (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* **10**, 1847). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung von Diphenylamin mit N-[4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin (Syst. No. 1778) und Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht 4-Dimethylamino-4'-phenylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (Höchster Farbw., D.R.P. 107718; *C.* **1900** I, 1110). Diphenylamin läßt sich mit Benzoldiazoniumsalz je nach den Versuchsbedingungen in N-Phenyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 1104; *Bl.* [3] **31**, 764) und in 4-Anilino-azobenzol (Syst. No. 2172) (WITT, *B.* **12**, 259; TORREY, MC PHERSON, *Am. Soc.* **31**, 582) überführen. Beim Erwärmen von Diphenylamin mit Alloxan in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Essigsäure werden die Verbindungen

$OC\langle{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}\rangle C(OH)-C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4-(HO)C\langle{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}\rangle CO$ (Syst. No. 3775) und

$OC\langle{}^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3775) erhalten (BÖHRINGER & Söhne, D.R.P. 112174; *C.* **1600** II, 789). Einw. von Cyanurchlorid auf Diphenylamin s. S. 178.

Verwendung. Diphenylamin findet in der Farbstoffindustrie Verwendung als Komponente verschiedener Azofarbstoffe, z. B. von Metanilgelb (*Schultz, Tab.* No. 134) und Orange IV (Syst. No. 2172) (*Schultz, Tab.* No. 139). Vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 150, 203.

Analytisches.

Diphenylamin gibt in siedender äther. Lösung mit einem Kryställchen Chloranil (Bd. VII, S. 636) eine dunkelgrüne Färbung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I, 667). — Fügt man zu der Lösung von Diphenylamin in konz. Salzsäure tropfenweise Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief indigoblau (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 165). Dieselbe Färbung tritt auf beim Vermischen einer Lösung von Diphenylamin in reiner Schwefelsäure mit einer Schwefelsäure, die eine Spur salpetriger Säure enthält (Nachweis und colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure in Schwefelsäure) (KOPP, *B.* **5**, 284). Zur Erklärung dieser Farbreaktion vgl. S. 175. Verwendung von Diphenylamin zur gleichzeitigen Erkennung von Salpetersäure und salpetriger Säure nebeneinander: RAIKOW, *C.* **1905** I, 402. Verwendung zum Nachweis von Chlorsäure: LAAR, *B.* **15**, 2086. Verwendung zum Nachweis von Nitraten neben anderen Oxydationsmitteln: HINRICHS, *Bl.* [3] **33**, 1002. Zum Nachweis von Nitraten und Nitriten durch eine schwefelsaure Lösung von Diphenylamin und Resorcin vgl. ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 155; *Bl.* [3] **33**, 717. Zum Nachweis von Chloraten durch eine schwefelsaure Lösung von Diphenylamin und β-Naphthol vgl. A., *Chem. N.* **91**, 155; *Bl.* [3] **33**, 718.

Quantitative Bestimmung von Diphenylamin mittels Broms als Tetrabromdiphenylamin: DREGER, *C.* **1906** I, 1507.

Additionelle Verbindungen des Diphenylamins.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{11}N+2C_6H_3O_6N_3$. Schwarzglänzende Krystallplatten vom Schmelzpunkt 109—110° (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 78). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{12}H_{11}N+2C_6H_2O_6N_3Cl$. *B.* Aus Diphenylamin und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in Toluol (HERZ, *B.* **23**, 2540) oder in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 434). Tiefrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63—64° (W.), 65—66° (Zers.) (H.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (H.). — Verbindung mit x.x-Dibrom-x.x-dijod-benzochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 644) $C_{12}H_{11}N+C_6O_2Br_2I_2$. Schwarzrote Krystalle, die zerrieben ein grünes Pulver bilden (TORREY, HUNTER, *B.* **38**, 556).

N-Metallderivate des Diphenylamins.

Diphenylaminnatrium $NaC_{12}H_{10}N$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g Diphenylamin mit 2 g Natriumamid im Leuchtgasstrom (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 465). Nadeln. F: 265°. — Diphenylaminkalium. *Darst.* 30 Tle. Diphenylamin werden im siedenden Wasserbade erwärmt; unter Umschütteln trägt man allmählich 1 Tl. Kalium ein, evakuiert den Kolben und übergießt, wenn nach 3—4-stdg. Erhitzen das Metall verschwunden ist, den Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit absol. Äther, in welchem Diphenylaminkalium unlöslich ist (HAEUSSERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 368). Gelbes, sandiges, unbeständiges Pulver. Unlöslich in Benzol und

Toluol. — Diphenylamincalcium $Ca(C_{12}H_{10}N)_2$. Pulver; wird durch trocknen Sauerstoff langsam verändert; schwärzt sich an feuchter Luft; wird durch Wasser und Säuren zersetzt (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* **361**, 55).

Salzartige Verbindungen des Diphenylamins mit Säuren und mit Metallsalzen.

$C_{12}H_{11}N + 2HF$. *B.* Aus Diphenylamin + 40%iger wäßr. Fluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (WEINLAND, REISCHLE, *B.* **41**, 3673). Schuppenförmige Krystalle; völlig beständig an der Luft und über Schwefelsäure. — $C_{12}H_{11}N + 3HF$. *B.* Aus der Lösung von Diphenylamin in stark alkoh. Fluorwasserstoffsäure oder mittels einer Lösung von HF in Eisessig (W., R.). Blättchen oder Nadeln; verliert über Natronkalk und H_2SO_4 keinen HF. — $C_{12}H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol), die an der Luft bald blau werden (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 164). — $C_{12}H_{11}N + HBr$. Vierseitige Tafeln. F: 230° (Zers.); unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol (BISCHOFF, *B.* **31**, 2678). — $C_{12}H_{11}N + H_2SO_4$. Krystallinisch. F: 123—125° (VIGNON, *Bl.* [2] **50**, 208; *C. r.* **107**, 264). — $4C_{12}H_{11}N + HNO_3$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Diphenylamin mit 2 Mol.-Gew. HNO_3 (USCHAKOW, Ж. **37**, 911; *C.* **1906** I, 342). F: 54°. — $3C_{12}H_{11}N + 2HNO_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Diphenylamin in heißem Alkohol und Salpetersäure (D: 1,381) (U.). Krystalle. F: 102—103°. Löslich in Alkohol, Äther, Anilin und in heißer 80%iger Essigsäure. — Saures Oxalat $C_{12}H_{11}N + C_2H_2O_4$. Pyramiden (aus Äther). Zersetzt sich zwischen 95° und 105° (HAUSDÖRFER, SALKIND, *B.* **23**, 1962). — Benzolsulfonat $C_{12}H_{11}N + C_6H_6O_3S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115—117°; löslich in 4 Tln. Alkohol und in 65 Tln. Benzol, unlöslich in Äther und CS_2 (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* **10**, 135). — p-Toluolsulfonat $C_{12}H_{11}N + C_7H_8O_3S$. Nadeln. F: 64°; löslich in 2,5 Tln. Alkohol und in 31 Tln. Äther (NORTON, OTTEN, *Am.* **10**, 144).

$3C_{12}H_{11}N + 2SiF_4$. Nadeln (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 174). — $C_{12}H_{11}N + BiCl_3$. Schwach blaustichige Krystalle, die sich an der Luft erst gelb, dann grün färben; unlöslich in Aceton, Alkohol, Äther, Chloroform; leicht löslich in konz. Salzsäure und Salpetersäure; beständig gegen siedendes Wasser, wird durch siedende Kalilauge teilweise unter Abscheidung von Bi_2O_3 zersetzt (VANINO, HARTL, *Ar.* **244**, 216).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Diphenylamin.

Dithiodiphenylamin $C_{12}H_9NS_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von 10 g Diphenylamin in Ligroin mit einer Lösung von 2,5 g S_2Cl_2 in Ligroin (HOLZMANN, *B.* **21**, 2063). — Nädelchen (aus Benzol). F: 59—60°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. Beim Erhitzen mit Kupferpulver wird Diphenylamin abgespalten.

Verbindung $C_{28}H_{26}N_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Kalium mit 1 Mol.-Gew. Diphenylamin (LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 2095). — Krystallinisch. F: 50°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Löst sich in Salpetersäure (D: 1,13) mit hellgrüner Farbe. Beim Eintragen von Brom in eine Ligroinlösung der Base entsteht eine krystallinische Verbindung $C_{28}H_{22}N_2Br_4$.

Indophenol $C_{18}H_{14}ON_2 = O:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenreiben von Chinonchlorimid (Bd. VII, S. 619), Diphenylamin, Natriumdisulfat und Kochsalz (WEILER-TER MEER, D.R.P. 189212; *C.* **1907** II, 1564). — Grünstichig blauschwarzes Pulver. Löslich in Alkohol, verd. Natronlauge und konz. Schwefelsäure.

Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2N\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylamin und Methyljodid (BARDY, *Z.* **1871**, 469) oder Dimethylsulfat (ULLMANN, *A.* **327**, 113). Aus salzsaurem Diphenylamin und Methylalkohol unter Druck (BARDY, *Z.* **1871**, 469).

Darst. 100 Tle. Diphenylamin, 68 Tle. Salzsäure (D: 1,17) und 24 Tle. Methylalkohol werden 10—12 Stdn. auf 200—250° erhitzt; das in Freiheit gesetzte und abdestillierte Basengemisch wird mit dem doppelten Volumen konz. Salzsäure geschüttelt, wodurch das dem salzsauren Methyldiphenylamin (flüssig) beigemengte salzsaure Diphenylamin (fest) abgeschieden wird (GIRARD, *Bl.* [2] **23**, 2). — Flüssigkeit von angenehm an Diphenylamin erinnerndem Geruch. Kp: 282° (GI.), 290° (BA.); $Kp_{740,8}$: 291,7—292,2° (BRÜHL, *A.* **235**, 21); Kp: 295,5—296,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1208). D_4^4: 1,0603; D_5^5: 1,0596; D_{10}^{10}: 1,0557; D_{20}^{20}: 1,0491; D_{25}^{25}: 1,0465 (P., *Soc.* **69**, 1208). D_4^{20}: 1,0476 (BRÜHL, *A.* **235**, 21; *Ph. Ch.* **16**, 218). $D^{24,4}$: 1,0466 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293). n_α^{20}: 1,61074; n_D^{20}: 1,61928; n_β^{20}: 1,64220 (BR., *A.* **235**, 21; *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_D^{24,4}$: 1,6166; $n_\beta^{24,4}$: 1,6391 (GL.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: GL. Magn. Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1244. — Beim Durchleiten von Methyldiphenylamin durch eine glühende Röhre treten Diphenylamin, Carbazol, Benzonitril, Anilin, Benzol, Methan, Wasserstoff und Stickstoff auf (GRAEBE, *A.* **174**, 181). Gibt mit alkoh. Thalliumchlorid-Lösung einen blauen Farbstoff (Diphenylaminblau?) (RENZ, *B.* **35**, 2774). Bei der Bromierung in Eisessig entsteht 4.4'-Dibrom- und 2.4.2'.4'-Tetrabrom-methyldiphenylamin, aber kein Tribrom-methyldiphenylamin (FRIES, *A.* **346**, 212). Über den Verlauf der Einw. von Brom unter verschiedenen Bedingungen vgl. FR. Beim Erhitzen von Methyldiphenyl-

amin mit Schwefel entsteht Diphenylamin (BERNTHSEN, *A.* **230**, 91; HOLZMANN, *B.* **21**, 2066). Bei der Einw. von SCl_2 auf Methyldiphenylamin erhielt HOLZMANN (*B.* **21**, 2065) eine Verbindung $C_{13}H_{11}NS$ vom Schmelzpunkt 78—79° (s. u). Durch Einw. von salpetriger Säure in saurer Lösung läßt sich nur eine Nitrosogruppe unter Bildung von 4-Nitroso-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1671) einführen (CLOËZ, *C. r.* **124**, 898). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoh. Lösung von Methyldiphenylamin entsteht 4.4'-Bis-methylanilino-azobenzol (Syst. No. 2172) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **4**, 798). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 150° in CH_3Cl und Diphenylamin (GNEHM, *B.* **8**, 1043). Über die Abspaltung der Methylgruppe durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 862, 870. Liefert mit Quecksilberacetat in Alkohol in Gegenwart von wenig Essigsäure p-Methylanilino-phenylquecksilberacetat $(C_6H_5)(CH_3)N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 2355) (GARBARINI, *G.* **28** II, 133; vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038). Gibt beim Erhitzen mit CH_3I auf 150° keine quartäre Ammoniumverbindung (WEDEKIND, *B.* **32**, 511). Vereinigt sich mit Dimethylsulfat bei 140—150° zu Dimethyldiphenylammonium-methylsulfat $(C_6H_5)_2(CH_3)_2N\cdot O\cdot SO_3\cdot CH_3$ (GADOMSKA, DECKER, *B.* **36**, 2487). Einw. von Formaldehyd: COHN, *Ch. Z.* **24**, 564. — Findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, z. *B.* gewissen Marken von Alkaliviolett und Säureviolett (vgl. *Schultz, Tab.* No. 532, 534).

Verbindung $C_{13}H_{11}NS$. *B.* Beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von 10 g Methyldiphenylamin in 90 ccm Ligroin mit 2 g SCl_2, gelöst in 18 ccm Ligroin (HOLZMANN, *B.* **21**, 2065). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 78—79°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in warmem Benzol. — Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht Methyldiphenylamin.

Dimethyldiphenylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch 2-stdg. Erwärmen von Methyldiphenylamin mit Dimethylsulfat auf 140—150° (GADOMSKA, DECKER, *B.* **36**, 2487).

Salze. Jodid $C_{14}H_{16}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 163°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol. Zerfällt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen der wäßr. Lösung und oberhalb des Schmelzpunktes in Methyldiphenylamin und Methyljodid (G., D.). — Pikrat $C_{14}H_{16}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (DECKER, *B.* **38**, 1145, Anm. 2).

Äthyldiphenylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylamin, Salzsäure und Alkohol unter Druck bei 200—250° (GIRARD, *Bl.* [2] **23**, 3). — Flüssig. Kp: 295—297° (G.), 285—287° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **4**, 797).

Isoamyldiphenylamin $C_{17}H_{21}N = (C_6H_5)_2N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Äthyldiphenylamin. — Kp: 330—340° (GIRARD, *Bl.* [2] **23**, 3).

Triphenylamin $C_{18}H_{15}N = (C_6H_5)_3N$. *B.* Beim Erhitzen von Brombenzol mit Anilinkalium $C_6H_5\cdot NHK$ oder mit Diphenylaminkalium (MERZ, WEITH, *B.* **8**, 1514, 1515). Man trägt sehr allmählich 3 g Natrium in 40 g kochendes Diphenylamin ein, gießt in die 300° heiße Lösung allmählich 21 g Brombenzol ein, kocht $^1/_4$ Stde. lang, gießt dann vom Na*Br* ab und unterwirft die flüssige Masse der fraktionierten Destillation (HEYDRICH, *B.* **18**, 2156). Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Jodbenzol in Gegenwart von K_2CO_3 und Kupferpulver in Nitrobenzol-Lösung (GOLDBERG, NIMEROVSKY, *B.* **40**, 2452). Beim Erhitzen von Triphenylamin-o-carbonsäure (Syst. No. 1894) auf etwas über 200° (GO., N., *B.* **40**, 2451). — Pyramiden (aus Äther). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *J.* **1877**, 481; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 276). F: 125° (korr.) (GO., N.), 127° (M., WEITH). Kp: 347—348° (HAEUSSERMANN, *B.* **34**, 40, Anm. 1). Leicht löslich in Äther, Benzol (GO., N.). Nicht sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (M., WEITH). Mol. Brechungsvermögen: ZECCHINI, *G.* **23** II, 43. Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **81**, 1496. Verbindet sich nicht mit Chlorwasserstoff oder Pikrinsäure (M., WEITH). Unlöslich in wäßr. Flußsäure, reichlich löslich in alkoholischer, ca. 33%iger Flußsäure, scheidet sich aus der Lösung als solches wieder ab (WEINLAND, REISCHLE, *B.* **41**, 3671). In konz. Schwefelsäure farblos löslich, beim Erwärmen wird die Lösung intensiv blau (WIELAND, *B.* **40**, 4267). — Übergießt man 2 g Triphenylamin mit 24 g Eisessig, tröpfelt 4 g eines Gemisches aus 6 Tln. abgerauchter Salpetersäure (D: 1,49) und 10 Tln. Eisessig hinzu und erwärmt auf 50°, so erhält man 4-Nitro-triphenylamin (Syst. No. 1671) (HERZ, *B.* **23**, 2537). Dieselbe Verbindung entsteht im wesentlichen auch beim Versetzen der Lösung von Triphenylamin in Eisessig mit konz. $NaNO_2$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (HAEU., BAUER, *B.* **31**, 2987; HAEU., *B.* **39**, 2762 Anm.) oder, neben kleineren Mengen höher schmelzender Produkte, beim Einleiten von nitrosen Gasen [aus Salpetersäure (D: 1,33) + As_2O_3 erhalten] in die verdünnte, kalt gehaltene Lösung von Triphenylamin in Alkohol (HAEU., BAU.). Erwärmt man eine allmählich mit 4 g eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und abgerauchter Salpetersäure (D: 1,49) versetzte Lösung von 2 g Triphenylamin in Eisessig auf 55—60°, so erhält man 4.4'-Dinitro-triphenylamin (Syst. No. 1671) (HERZ). Beim Eintragen von 3 Mol.-Gew. rauch. Salpetersäure in die Lösung von Triphenylamin in Eisessig entsteht 4.4'.4''-Trinitro-triphenyl-

amin (Syst. No. 1671) (HEY.; vgl. HERZ). Verbindet sich nicht mit Methyljodid (HAEU., *B.* **34**, 40). Kondensiert sich bei Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure mit Benzaldehyd zu 4.4'-Bis-diphenylamino-triphenylamin (Syst. No. 1791) (HAEU., *B.* **39**, 2764). Kombiniert sich mit Benzoldiazoniumchlorid nur in äußerst geringem Maße (HAEU., *B.* **39**, 2764). — $(C_6H_5)_3N + HF$. *B.* Aus Triphenylamin mittels alkoh. rauchender Flußsäure oder durch Lösen in Flußsäure und Fällen mit Alkohol (WEIN., R.). Hellgrünes Pulver. Verliert über Natronkalk HF, wobei es hellgrau wird, zerfällt mit Wasser in Triphenylamin + HF.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen Polyoxy-Verbindungen.

[β-Oxy-äthyl]-anilin, β-Anilino-äthylalkohol $C_8H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Äquimolekulare Mengen Anilin und Äthylenoxyd werden einige Stunden im Druckrohr auf 50° erwärmt (DEMOLE, *A.* **173**, 127). Aus Anilin und β-Chlor-äthylalkohol beim Erhitzen ohne Solvens (KNORR, *B.* **22**, 2092; OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 17) oder durch Erhitzen in Gegenwart von Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 163043; *C.* **1905** II, 1062). Durch Reduktion von Anilinoessigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (GAULT, *C. r.* **145**, 127; *Bl.* [4] **3**, 370). Beim Erhitzen von 4-[β-Oxy-äthylamino]-benzoesäure $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1905) auf 210—260° (LADENBURG, *B.* **6**, 131). — Flüssig. Färbt sich am Licht und an der Luft gelb bis braun (D.). Kp: 286° (korr.) (K.), Kp_{17}: 167° (G.). D⁰: 1,110 (D.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform (D.). Färbt sich mit Chlorkalklösung grün (D.). Bei der Alkalischmelze entsteht Indoxyl (Syst. No. 3113) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 171172; *C.* **1906** II, 386). Liefert mit Phosgen 3-Phenyl-oxazolidon-(2) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N\text{——}CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 4271) (O.). Die **Salze** krystallisieren schwer (D.). $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Krystalle. Löslich in kaltem absolutem Alkohol; wird durch kaltes Wasser zersetzt (D.).

[β-p-Kresoxy-äthyl]-anilin, [β-Anilino-äthyl]-p-tolyl-äther $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 393) und Anilin im Wasserbad (SCHREIBER, *B.* **24**, 194). — Blättchen (aus Alkohol). F: 55°. — $C_{15}H_{17}ON + HCl$.

[β-(2.4-Dimethyl-phenoxy)-äthyl]-anilin, [β-Anilino-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{16}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. [β-Brom-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 486) mit 1 Tl. Anilin auf dem Wasserbade (SCHRADER, *B.* **29**, 2402). — Öl. — $C_{16}H_{19}ON + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 183—184°. Sehr wenig löslich.

[β-(β-Naphthoxy)-äthyl]-anilin, [β-Anilino-äthyl]-β-naphthyl-äther $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-β-naphthyl-äther (Bd. VI, S. 641) und Anilin (KOELLE, *B.* **13**, 1955). — Blättchen (aus Alkohol). F: 75°. Verbindet sich mit Säuren.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-anilin, [β-Anilino-äthyl]-benzoat, Benzoesäure-[β-anilino-äthyl]-ester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoesäure-[β-brom-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 112) mit Anilin auf 140—150° (AUWERS, BERGS, *A.* **332**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. Leicht löslich. — $C_{15}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 130°.

Methyl-[β-oxy-äthyl]-anilin, β-Methylanilino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch 35-stdg. Erhitzen von Methylanilin und β-Chlor-äthylalkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (LAUN, *B.* **17**, 676). Durch Reduktion von Methylanilino-essigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (GAULT, *C. r.* **145**, 127; *Bl.* [4] **3**, 373). — Flüssig. Kp_{112}: 218—219° (L.); Kp_{14}: 150° (G.). Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft (L.). D⁰: 1,08065 (L.). Unlöslich in Wasser (L.). — Oxydiert sich leicht (G.). Wandelt sich bei längerem Stehen an der Luft in einen blauen Sirup um, der sich in Wasser löst (L.). Reduziert Gold- und Platinlösung schon in der Kälte (L.). — Die Salze krystallisieren schwer, das Sulfat ist äußerst zerfließlich (L.).

Methyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-anilin, [β-Methylanilino-äthyl]-benzoat, Benzoesäure-[β-methylanilino-äthyl]-ester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Methylanilino-äthylalkohol und Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (GAULT, *Bl.* [4] **3**, 374). — Krystalle (aus Alkohol). F: 47°. Kp_3: 220°.

Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-phenyl-ammoniumjodid $C_{10}H_{16}ONI = C_6H_5\cdot NI(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man erhitzt β-Methylanilino-äthylalkohol und Methyljodid 4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° (LAUN, *B.* **17**, 676). — Tafeln oder Blättchen (aus Aceton). — $C_{10}H_{16}ONI + 4I$. *B.* Aus der wäßr. Lösung des Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-phenyl-ammoniumjodids mit alkoh. Jodlösung (L.). Wird aus der Lösung in heißem Alkohol durch Wasser in grünlichen, stark glänzenden Blättchen gefällt. Schmilzt unter Zersetzung bei 87°.

Äthyl-[β-oxy-äthyl]-anilin, β-Äthylanilino-äthylalkohol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylanilin und β-Chlor-äthylalkohol ohne Solvens (LAUN, *B.* 17, 677) oder in Gegenwart von Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 163043; *C.* **1905** II, 1062). — Flüssig. Kp: 267—268,5°; schwerer als Wasser (L.). — Bei der Alkalischmelze entsteht Indoxyl (Syst. No. 3113) (B. A. S. F., D.R.P. 171172; *C.* **1906** II, 386).

Bis-[β-oxy-äthyl]-anilin $C_{10}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-anilin, β-Chlor-äthylalkohol und etwas Wasser bei 110° (KNORR, *B.* **22**, 2093). — Siedet fast unzersetzt oberhalb 350°; wird von konz. Salzsäure bei 170° in die — nicht rein erhaltene — Verbindung $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ umgewandelt (K.). Bei der Alkalischmelze entsteht Indoxyl (Bad. Anilin- u. Sodaf.; D.R.P. 171172; *C.* **1909** II, 386).

Methyl-[β-oxy-propyl]-anilin, β-Methylanilino-isopropylalkohol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Methylanilin und Chlorisopropylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (Bd. I, S. 363) 40—50 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 120—130° (LAUN, *B.* 17, 678). — Flüssig. Kp: 262°.

Äthyl-[β-oxy-propyl]-anilin, β-Äthylanilino-isopropylalkohol $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen Äthylanilin und Chlorisopropylalkohol 3 Tage auf 120° (LAUN, *B.* 17, 678). — Flüssig. Kp: 261—263°.

[γ-Phenoxy-propyl]-anilin, [γ-Anilino-propyl]-phenyl-äther $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt (12 g) [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 142) und (15 g) Anilin 2 Stdn. auf dem Wasserbad (LOHMANN, *B.* **24**, 2638; v. BRAUN, *B.* **42**, 2046). — F: 32°; siedet oberhalb 300° (L.); Kp_{12}: 221° (v. B.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (L.). — $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (L.), 165°; fast unlöslich in kaltem Wasser (v. B.).

Methyl-[γ-phenoxy-propyl]-anilin, [γ-Methylanilino-propyl]-phenyl-äther $C_{16}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [γ-Brom-propyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 142) oder [γ-Jod-propyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 143) und Methylanilin auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **42**, 2045). — Kp_{10}: 217°. Leicht löslich in warmen verd. Säuren. — Pikrat $C_{16}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 111°. Schwer löslich in Alkohol.

[δ-Oxy-n-amyl]-anilin, Methyl-[γ-anilino-propyl]-carbinol $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[γ-anilino-propyl]-keton $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 214) mit Natrium und Alkohol (MARKWALDER, *J. pr.* [2] **75**, 359). — Schwer bewegliches, braunes, angenehm riechendes Öl. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Pyridin, leicht in Äther, schwer in Petroläther.

[ε-Oxy-n-hexyl]-anilin, Methyl-[δ-anilino-butyl]-carbinol $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 4,5 g Natrium in die kochende Lösung von 5 g Methyl-[δ-anilino-butyl]-keton $C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 215) in 40 g absol. Alkohol (LIPP, *A.* **289**, 247). — Nadeln (aus Petroläther). F: 44—45°. Kp_{730}: 320—322° (korr.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[β.γ-Dioxy-propyl]-anilin, γ-Anilino-propylenglykol $C_9H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 10 g [β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-anilin mit 30 g konz. Salzsäure auf 150—155° (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **27**, 3425). — Pulver (aus Benzol). F: 52°. Kp_{50}: 249°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Beim Erhitzen mit 3 Tln. geschmolzenem Chlorzink entstehen Chinolin (Syst. No. 3077) und Skatol neben anderen Produkten (Syst. No. 3070).

[β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-anilin $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt 100 g Formanilid (S. 230), gelöst in 250 g absol. Alkohol, mit 19 g Natrium, gelöst in 250 g Alkohol, und dann mit 106 g symm. Glycerin-dichlorhydrin (Bd. I, S. 364); nach 1/2-stdg. Erwärmen setzt man 140 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 720 g Alkohol, hinzu, erwärmt 1 Stde. und saugt ab; das Filtrat wird mit festem Kali versetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert; der nicht flüchtige Rückstand wird mit Äther ausgezogen, der äther. Extrakt im Vakuum fraktioniert (B., K., *B.* **27**, 3422). — Täfelchen (aus Ligroin). Rhombisch (HAUSHOFER, *B.* **27**, 3423). F: 61,5°. Kp_{40}: 217° (korr.). Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in sonstigen organischen Solvenzien. Liefert mit P_2O_5 Chinolin und Skatol.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Monooxo-Verbindungen.

Verbindung aus Anilin, Formaldehyd und p-Toluolsulfinsäure $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf die aus p-Toluolsulfinsäure und Formaldehyd entstehende Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. XI, S. 11) in Äther (v. MEYER, *C.* **1901** I, 455; *J. pr.* [2] **63**, 171). — Schwach gelbe Nadeln. F: 137°.

Verbindung aus Anilin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_7H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen der konz. Lösung von Formaldehyd-Hydrosulfit (Bd. I, S. 578) mit Anilin, neben dem Natriumsalz der nicht näher untersuchten Methylanilin-ω-sulfoxylsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2(SO_2H)$ (REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B.* **38**, 1078; vgl. BUCHERER, SCHWALBE, *Z. Ang.* 17, 1450). Das Natriumsalz entsteht aus äquimolekularen Mengen Formaldehydnatriumdisulfit und Anilin in Wasser bei gelindem Erwärmen (EIBNER, *A.* **316**, 126; BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2798). Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von 105 Tln. Anhydroformaldehydanilin (Syst. No. 3796) mit 500 Tln. Natriumdisulfitlauge von 40° Bé auf 80—90° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 132621; *C.* **1902** II, 315). — Die freie Säure ist nicht dargestellt. Das Natriumsalz zerfällt bei der Destillation mit Wasserdampf in Anilin und Formaldehydnatriumdisulfit (BU., SCHW.). Spaltet beim Erwärmen mit Wasser mit steigender Temperatur in steigendem Maße Anilin ab (BU., SCHW.). Gibt beim Behandeln mit verd. Salzsäure eine schwefelhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 98—99° (Zers.), die nach dem Schmelzen erstarrt und dann unter Zersetzung zwischen 160° und 165° schmilzt (EI.). Wird durch längere Einw. von n-Salzsäure und salpetriger Säure teilweise zersetzt, in geringerem Grade auch durch Essigsäure (BU., SCHW.). Gibt mit KCN in Wasser beim Erwärmen Anilinoacetonitril (Syst. No. 1646) (B. A. S. F., D.R.P. 132621; BU., SCHW.). — $NaC_7H_8O_3NS$ [„Anhydroformaldehydanilinnatriumdisulfit" (EI.), „Methylanilin-ω-sulfonsaures Natrium" (BU., SCHW.)]. Blättchen (aus heißem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol (EI.).

Verbindung $C_{14}H_{16}O_3N_2S$ aus Anilin, Formaldehyd und schwefliger Säure. *B.* Man versetzt eine Lösung von 20 g Anilin in so viel wäßr. schwefliger Säure, daß noch schwache Trübung durch freies Anilin bestehen bleibt, rasch und unter Umschütteln portionsweise mit 15,3 g 42%igem Formaldehyd (EIBNER, *A.* **316**, 102, 124). — Rechteckige Blättchen (aus warmem Alkohol). F: 129—130° (Zers.). Färbt sich an der Luft allmählich gelblich bis goldgelb und verwandelt sich in Berührung mit der Mutterlauge in eine schleimige, bei längerem Stehen gelb werdende Masse. Wird durch Ätzalkalien zerlegt. Durch Sodalösung erfolgt Überführung in das Natriumsalz $NaC_7H_8O_3NS$ (s. o.). Beim Lösen in heißem Wasser oder in viel wäßr. schwefliger Säure entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 134° (Zers.).

Chlormethyl-anilin $C_7H_8NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von salzsaurem Anilin und Formaldehyd in wäßr. Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 96851; *Frdl.* 5, 92). — Schneeweiß. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Silbernitrat kein AgCl. Spaltet bei längerem Stehen, rascher beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren, beim Behandeln mit Alkali schon in der Kälte, HCl ab und geht in den polymeren Anhydro-[p-amino-benzylalkohol] (Syst. No. 1855) über.

Methylen-dianilin, Dianilinomethan $C_{13}H_{14}N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Methylenjodid in Gegenwart von trocknem K_2CO_3 (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 283; vgl. LERMONTOW, *B.* **7**, 1255). Bei allmählichem Eintragen unter Umschütteln von 77 Tln. 39%iger Formaldehydlösung in ein auf 100° erwärmtes Gemisch von 186 Tln. Anilin, 40 Tln. Kali und 50 Tln. Alkohol (EBERHARD, WELTER, *B.* **27**, 1805; vgl. PRATESI, *G.* **14**, 353; EIBNER, *A.* **302**, 339). Aus 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Monochlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) in absol. Äther bei 0°; man zerlegt das entstandene Sulfat mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1577). Durch Kondensation von Formanilid mit Formaldehyd in konz. alkoh. Lösung und Verseifung des Produktes (EB., WE.). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Anhydroformaldehydanilin (Syst. No. 3796) mit 1 Mol.-Gew. Anilin + wenig Alkohol auf 100° (EB., WE.). — *Darst.* Man löst 10 g Anilin in 1—1½ l Wasser und setzt 3,8 g 42%ige Formaldehydlösung unter Eiskühlung zu; nach etwa 12-stdg. Stehen wird das ausgeschiedene Gemisch von Methylendianilin und Anhydroformaldehydanilin durch Behandeln mit wenig Äther, worin sich das erstere löst, getrennt; aus der Lösung fällt Petroläther das Methylendianilin (EIBNER, *A.* **302**, 349). — Vierseitige Tafeln (aus Äther durch Petroläther). F: 65—67° (SE., GOO.), 65° (EI.), 64—65° (EB., WE.), 64° (H., A.). Kp: 209—210° (Zers.) (EB., WE.), 208—209° (Zers.) (H., A.). Leicht löslich in Äther und kaltem Alkohol (EB., WE.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung Nitrosobenzol (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 342 Anm. 1). Die Oxydation mit Sulfomonopersäure führte zu folgenden Verbindungen: Ameisensäure, Kohlensäure, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, p-Nitro-phenol, o-Nitro-phenol (?), Anilin, N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236), N-Formyl-phenylhydroxylamin (?) (Syst. No. 1932), N.N'-Diphenyl-N-oxy-formamidin $C_6H_5 \cdot N{:}CH \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1932), polymer. Anhydro-[p-hydroxylamino-benzylalkohol] $(C_7H_7ON)_x$

(Syst. No. 1937), polymer. p-Amino-benzaldehyd (?) (Syst. No. 1873) und Azoxybenzol (Syst. No. 2207) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **35**, 714). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung entsteht Anhydroformaldehydanilin (EB., WE.; H., A.). Wird von Salzsäure oder Schwefelsäure in Formaldehyd und Anilin gespalten (EI.; H., A.). Beim Erhitzen mit Phenol auf 200° erfolgt zum Teil Spaltung, zum Teil Übergang in ein Gemisch von [2-Oxy-benzyl]-anilin und [4-Oxy-benzyl]-anilin (Syst. No. 1855) (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **39**, 3966). Beim Destillieren mit Phenolnatrium oder beim Kochen der Benzollösung mit Phenolnatrium wird Anilin abgespalten (BI., FR.). Beim Schütteln mit Resorcin in siedendem Benzol und wenig Aceton bildet sich [2.4-Dioxy-benzyl]-anilin (Syst. No. 1869) (BI., FR.). Durch Einw. von Formaldehyd in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht Anhydroformaldehydanilin und polymeres Methylenanilin $(C_7H_7N)_x$ (S. 186) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3251). Einw. von Benzaldehyd auf Methylendianilin: BI., FR. Wird selbst durch verdünnte Blausäure unter Bildung von Anilinoessigsäurenitril $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$ (Syst. No. 1646) und Anilin gespalten (EI.). Gibt mit Cyankalium in alkoh.-alkal. Lösung Anilinoessigsäure (Basler chem. Fabr., D.R.P. 145376; *C.* **1903** II, 1098). Wird durch Acylierungsmittel gespalten (EI.; BI., *B.* **31**, 3245). Gibt bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester in Benzollösung Oxanilid neben anderen Produkten; in analoger Weise verläuft die Reaktion mit Malonsäurediäthylester und Bernsteinsäurediäthylester (BI., FR.). Geht beim Kochen mit Oxalsäurediphenylester in Xylol in Oxanilid und [2-Oxy-benzyl]-anilin über; letztere Verbindung entsteht auch durch Einw. von Oxalsäurediphenylester in Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Benzol (BI., FR.). Beim Erwärmen mit Anilin + salzsaurem Anilin erfolgt Bildung von 4.4'-Diamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (EB., WE., *B.* **27**, 1807, 1810). Beim Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Eisen und einem Oxydationsmittel bildet sich salzsaures Pararosanilin (EB., WE.). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Äther oder Benzol bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Methylen-bis-[N.N'-diphenyl-harnstoff] $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$ (Syst. No. 1639) (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 283; SE., SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 496); analog reagieren andere Arylisocyanate (SE., SH.). Mit 2 Mol.-Gew. Phenylsenföl in Äther oder Benzol erhält man nach mehrwöchigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur neben Thiocarbanilid geringe Mengen Methylen-bis-[N.N'-diphenyl-thioharnstoff] (Syst. No. 1639); bei 150° resultiert Thiocarbanilid und ein Produkt, das bei der Hydrolyse Formaldehyd und Thiocarbanilid liefert (SE., SH.). Beim Erhitzen mit p-Tolylsenföl auf 200° werden N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (Syst. No. 1688) und die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3567) gebildet (SE., SH.).

CH_3–[Benzolring]–CH_2–$N\cdot C_6H_5$ / –NH–CS (Ringschluß)

$C_{13}H_{14}N_2 + H_2SO_4$. Gelbliche Nadeln. F: 222—225° (Zers.) (H., A., *B.* **41**, 1577). — $C_{13}H_{14}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Olivengrünes Pulver (SE., GOO., *Soc.* **81**, 283).

Verbindung aus Methylanilin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus äquimolekularen Mengen Methylanilin und Formaldehyddisulfitlösung (KNOEVENAGEL, D.R.P. 153193; *C.* **1904** II, 575; BUCHERER, *B.* **37**, 2825; BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2809). — Die freie Säure ist nicht dargestellt. Die Alkalisalze krystallisieren aus Wasser oder verd. Alkohol (KN.). Das Natriumsalz liefert mit wäßr. KCN-Lösung Methylanilinoessigsäurenitril (Syst. No. 1646) (KN.; BU.). — $NaC_8H_{10}O_3NS$ [„Methylphenylaminomethansulfonsaures Natrium" (KN.), „Dimethylanilin-ω-sulfonsaures Natrium" (BU., SCHW.)]. Blättchen. Aus verd. Alkohol krystallisierbar (BU., SCHW.).

Methyl-chlormethyl-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2Cl$. Als Verbindung dieser Konstitution wurde von GOLDSCHMIDT (*Ch. Z.* **24**, 284) das Produkt der Einw. von Formaldehyd auf salzsaures Methylanilin aufgefaßt, welches nach FRIEDLÄNDER (*M.* **23**, 987) das salzsaure Salz des Anhydro-[p-methylamino-benzylalkohols] $C_{16}H_{18}N_2 + 2\,HCl$ (Syst. No. 1855) ist.

Methylen-bis-methylanilin, Bis-methylanilino-methan $C_{15}H_{18}N_2 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)]_2CH_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Methylanilin und einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd (FRÖHLICH, *B.* **40**, 762) bei Gegenwart von etwas Alkalilauge (v. BRAUN, *B.* **41**, 2147). — Weiße Krystallmasse. F: 35° (v. B.). Kp_{33}: 227° (F.). — Leicht löslich in verd. Säuren unter primärer Spaltung in CH_2O und Methylanilin; man erhält bei der Einw. von Salzsäure ein Gemisch von Methylanilin, 4.4'-Bis-methylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und einem polymeren Kondensationsprodukt aus Methylanilin und Formaldehyd (v. B.). Gibt ein öliges Pikrat (F.).

N.N'-Bis-[methylanilino-methyl]-dithiooxamid $C_{18}H_{22}N_4S_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot N\!:\!C(SH)\cdot C(SH)\!:\!N\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Formaldehyd, Methylanilin und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Rote Nadeln. F: 139°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[methylanilino-methyl]-dithiooxamid $C_{20}H_{26}N_4S_2$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-dithiooxamid (Bd. IV, S. 61), Formaldehyd und Methylanilin (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Gelbrote Nadeln. F: 141°.

N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[methylanilino-methyl]-dithiooxamid $C_{22}H_{30}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diäthyl-dithiooxamid (Bd. IV, S. 113), Formaldehyd und Methylanilin (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Gelbe Nadeln. F: 134°.

Verbindung aus Äthylanilin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_9H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Äthylanilin und Formaldehyd-disulfitlösung bei 50° (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2810). Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von Methylen-bis-äthylanilin mit auf 80° erwärmter 30%iger Natrium-disulfitlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 156760; *C.* **1905** I, 312). — Das Natriumsalz scheidet beim Erwärmen mit Wasser auf 90° Äthylanilin ab (Bu., Schw.). Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Cyankaliumlösung Äthylanilinoessigsäurenitril (Syst. No. 1646) (B. A. S. F.; Bu., Schw.). — $NaC_9H_{12}O_3NS$. Blätter (aus Wasser durch Alkohol) (Bu., Schw.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (B. A. S. F.).

Methylen-bis-äthylanilin, Bis-äthylanilino-methan $C_{17}H_{22}N_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)]_2CH_2$. *B.* Beim Schütteln von Äthylanilin mit wäßr. Formaldehydlösung (FRÖHLICH, *B.* **40**, 763; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 156760; *C.* **1905** I, 312) in Gegenwart von etwas Natronlauge (v. BRAUN, *B.* **41**, 2150). — Prismen (aus heißem Ligroin). F: 76—77° (F.), 79° (v. B.). Kp_9: 205° (v. B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform (F.), schwer in Ligroin (v. B.). Leicht löslich in Salzsäure (F.). Wird beim Kochen mit Säuren in Äthylanilin, 4.4'-Bis-äthylamino-diphenylmethan und ein polymeres Kondensationsprodukt übergeführt (v. B.).

N.N'-Bis-[äthylanilino-methyl]-dithiooxamid $C_{20}H_{26}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N : C(SH) \cdot C(SH) : N \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Formaldehyd, Äthylanilin und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Gelbrote Nadeln. F: 107°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[äthylanilino-methyl]-dithiooxamid $C_{22}H_{30}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-dithiooxamid, Formaldehyd und Äthylanilin (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Rote Tafeln. F: 108°.

Verbindung aus Diphenylamin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_{13}H_{13}O_3NS = (C_6H_5)_2N \cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Verrühren von geschmolzenem Diphenylamin mit Formaldehydlösung und Einlaufenlassen des Reaktionsproduktes in 90—100° warme Natriumdisulfitlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 158718; *C.* **1905** I, 784). — Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit wäßr. Cyankaliumlösung Diphenylamino-essigsäurenitril (Syst. No. 1646). Das Natriumsalz krystallisiert in Nadeln.

Methylen-bis-diphenylamin, Bis-diphenylamino-methan $C_{25}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Monochlordimethylsulfat auf 2 Mol.-Gew. Diphenylamin in Äther (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1577). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82° bis 85°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. Sehr unbeständig, bläut sich schnell. Löslich in starken Säuren. Wird durch heiße verd. Schwefelsäure in Formaldehyd und Diphenylamin gespalten.

Trimeres Methylenanilin, Anhydroformaldehydanilin $C_{21}H_{21}N_3$ = $C_6H_5 \cdot N{<}^{CH_2-N(C_6H_5)}_{CH_2-N(C_6H_5)}{>}CH_2$ sowie das daraus erhältliche Isoanhydroformaldehyd-anilin $(C_7H_7N)_x$ s. Syst. No. 3796.

Polymeres Methylenanilin $(C_7H_7N)_x = (C_6H_5 \cdot N:CH_2)_x$. *B.* Entsteht neben Anhydro-formaldehydanilin (Syst. No. 3796) und Methylen-dianilin (S. 184) bei der Einw. von wäßr. Formaldehydlösung auf Anilin (PRATESI, *G.* **14**, 352, 355; vgl. v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **25**, 2028). Aus Anilin und Methylendiacetat in Gegenwart von Äther, neben Acetanilid (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 517). Beim Schütteln der alkoholischen Lösung von Methylen-dianilin mit überschüssiger 33%iger wäßr. Formaldehydlösung, neben Anhydroformanilin (Syst. No. 3796) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3251). — Mikrokrystallinisch (PR.); amorphe, an der Luft sich gelblich färbende Masse (D.). Schmilzt unscharf bei höherer Temperatur (PR.; D.). F: ca. 200° (B.). Sehr wenig löslich in Äther, etwas mehr in Benzol (PR.). Unlöslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (D.). Löslich in Essigsäure mit blutroter Farbe (D.).

Verbindung aus Anilin, Acetaldehyd und schwefliger Säure $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3)(SO_3H)$ (vgl. Knoevenagel, *B.* **37**, 4076). *B.* Bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd zur frisch bereiteten Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in überschüssiger gesättigter wäßr. schwefliger Säure (Eibner, *A.* **316**, 121). Bei allmählichem Eintragen einer äther. Acetaldehydlösung in die äther. Lösung von wasserfreiem Anilinsulfit (S. 117) (Schiff, *A.* **140**, 127). Beim Lösen von frisch aus wäßr. Lösungen der Komponenten dargestelltem Äthylidenanilin (S. 188) in wäßr. schwefliger Säure (Ei., *A.* **316**, 122). Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Anilin auf eine Lösung von Acetaldehydnatriumdisulfit (Ei., *A.* **316**, 122). — Prismen. F: 94° (Zers.) (Ei.). Löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (Sch., *A.* **140**, 128). Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe von SO_2 (Schiff, *A.* **210**, 129; Ei.). Verändert sich auch in feuchtem Zustande sowie beim Kochen mit Wasser (Ei.). Wird durch Alkalilauge und NH_3 unter Bildung von Äthylidenanilin zerlegt (Ei.). Löst sich in Sodalösung unter Bildung des Natriumsalzes (s. u.) (Ei.). Das Natriumsalz gibt mit wäßr. KCN α-Anilino-propionitril $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ (Syst. No. 1647) (Bucherer, D. R. P. 157910; *Frdl.* **7**, 779). — $NaC_8H_{10}O_3NS$ (Äthylidenanilinnatriumdisulfit). Blättchen oder (aus heißem Alkohol) dünne Lamellen, die sich bei 200° bräunen und dann zersetzen, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol (Ei.). Geht bei vorsichtiger Behandlung mit sehr verd. Salzsäure in die zugehörige Säure $C_8H_{11}O_3NS$ über (Ei.).

Äthylidendianilin $C_{14}H_{16}N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$. *Darst.* Man löst 2 Mol.-Gew. Anilin in Wasser, setzt 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd zu und schüttelt etwa ½ Stde. (Eibner, *B.* **30**, 1446; *A.* **326**, 126). — Rautenförmige, stark lichtbrechende Krystalle (aus Äther durch Petroläther) von an Aldehyd und Anilin erinnerndem Geruch. F: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$. Sehr veränderlich; zersetzt sich bei längerem Stehen an der Luft oder bei mehrstündigem Erhitzen. Gibt, in Benzol oder Äther gelöst, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder alkal. Ferricyankalium bei gewöhnlicher Temperatur Azobenzol. Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder mit verd. Essigsäure oder beim Aufkochen mit Alkohol ein Gemisch der zwei diastereoisomeren α.γ-Dianilino-α-butylene $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1662). Wird von salpetriger Säure in salzsaurer Lösung in Benzoldiazoniumchlorid, in essigsaurer in ein Nitrosoderivat umgewandelt. Liefert mit Acetaldehyd eine amorphe, in Alkohol schwer lösliche Verbindung. Vereinigt sich mit Blausäure unter Abspaltung von Anilin und Bildung von α-Anilino-propionitril (Syst. No. 1647). Gibt mit Essigsäureanhydrid Acetanilid, mit Benzoylchlorid und Natronlauge Benzanilid.

[β.β-Dichlor-äthyliden]-dianilin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloracetaldehyd und Anilin (Eibner, *A.* **302**, 358). — Schneeweißes Krystallpulver. F: 70—71°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol teilweise unter Isonitrilbildung. Wird durch Blausäure nicht verändert.

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-anilin, Chloral-anilin $C_8H_8ONCl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. — Verbindung mit Chloralhydrat $C_8H_8ONCl_3 + CCl_3 \cdot CH(OH)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Chloral in viel trocknem niedrig siedendem Ligroin allmählich mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in wenig Äther, filtriert von entstandenem Niederschlag ab und läßt an der Luft im Dunkeln eindunsten (Rügheimer, *B.* **39**, 1663). Rosettenförmig angeordnete Nadeln. F: 56,5°. Zersetzt sich an der Luft unter Gelbfärbung.

Verbindung aus Anilin, Chloral und schwefliger Säure $C_8H_8O_3NCl_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CCl_3)(SO_3H)$ (vgl. Knoevenagel, *B.* **37**, 4076). *B.* Auf Zusatz von Chloral oder einer frisch bereiteten Lösung von Chloral in Wasser zur Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in überschüssiger wäßr. schwefliger Säure (Eibner, *A.* **316**, 104, 130; vgl. Schiff, *A.* **210**, 129). Beim Zufügen einer äther. Anilinlösung zu mit gasförmiger schwefliger Säure behandeltem Chloral (Ei., *A.* **316**, 131). Auf Zusatz wäßr. schwefliger Säure zu einer äther. Lösung des [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-dianilins (s. u.) (Ei., *A.* **316**, 130). — Tafeln. F: 93° (Zers.) (Ei.). Unverändert löslich in heißem Wasser (Ei.). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft sowie im Exsiccator und wird durch Sodalösung momentan zerlegt (Ei.). — Als Anilinsalz dieser Verbindung ist die im folgenden Artikel beschriebene Verbindung $C_{14}H_{15}O_3N_2Cl_3S$ anzusehen.

Verbindung aus Anilin, Chloral und schwefliger Säure $C_{14}H_{15}O_3N_2Cl_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CCl_3)(SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (vgl. Knoevenagel, *B.* **37**, 4076). *B.* Auf Zusatz einer Lösung von krystallisiertem Chloralhydrat in Wasser zu einer Auflösung von Anilin in viel überschüssiger schwefliger Säure (Eibner, *A.* **316**, 104, 131). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung des Chloralnatriumdisulfites mit der äquivalenten Menge freien Anilins unter gelindem Erwärmen (Ei., *A.* **316**, 132). — Luftbeständige Nadeln. F: 165° (Ei.). Löst sich in Sodalösung zunächst unverändert, nach kurzer Zeit jedoch erfolgt Zerlegung (Ei.).

[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-dianilin $C_{14}H_{13}N_2Cl_3 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus Anilin und wasserfreiem Chloral unter Kühlung (Wallach, *B.* **4**, 668; **5**, 251; *A.* **173**, 275). Beim

Zusammenbringen der Lösungen von Anilin und Chloralhydrat in Wasser oder durch Zusammenschmelzen von Chloralhydrat und Anilin auf dem Wasserbade (EIBNER, *A.* **302**, 359). — Prismen (aus Äther + wenig Alkohol). F: 100—101° (W.), 107,5° (EI.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform schon in der Kälte (W.). — Wird durch längeres Liegen an der Luft oder öfteres Umkrystallisieren zersetzt unter Bildung von Phenylisocyanid (EI.). Kann im Vakuum destilliert werden (EI.); durch Erhitzen auf 150° erfolgt vollständige Zersetzung (W.). Unlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen damit; wäßr. Alkalien zersetzen in der Kälte nur langsam, alkoh. Kali sofort unter Phenylisocyanidbildung (W.). Wird durch wäßr. Salzsäure oder durch Chlorwasserstoff in äther. oder benzolischer Lösung unter Abspaltung von Anilin zerlegt (W.; EI.; vgl. AMATO, *B.* **9**, 198). Wird durch Blausäure weder in äther. Lösung noch im geschlossenen Rohr bei 100° verändert (EI., *A.* **302**, 362). Bei der Einw. von Thioessigsäure entstehen Acetanilid und N-[$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-mercapto-äthyl]-acetanilid (S. 248) (EI., *B.* **34**, 657.)

[β-Jod-äthyliden]-dianilin $C_{14}H_{15}N_2I = (C_6H_5\cdot NH)_2CH\cdot CH_2I$. *B.* Beim Erhitzen von Jodacetaldehyd mit Anilin (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 154). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, Benzol und CS_2.

Äthyliden-bis-äthylanilin $C_{18}H_{24}N_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)]_2CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylanilin und Acetaldehyd (SCHIFF, *A.* **140**, 95). — Dicke, bitter schmeckende Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Destillieren. — $2C_{18}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

Äthyliden-anilin, Acetaldehyd-anil $C_8H_9N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in 90%igem Alkohol unterhalb 10° oder in eine wäßr. Anilinlösung (v. MILLER, PLÖCHL, ECKSTEIN, *B.* **25**, 2030, 2032). Beim Behandeln von [β-Nitro-äthyliden]-anilin mit Aluminiumamalgam in siedendem Äther unter Zusatz von etwas Wasser (MEISTER, *B.* **40**, 3449). — Öl. Nicht analysenrein erhalten. Polymerisiert sich rasch unter Bildung der beiden diastereoisomeren $\alpha.\gamma$-Dianilino-α-butylene $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1662) (v. MI., PL., *B.* **25**, 2021; v. MI., PL., EIBNER, *B.* **27**, 1299; vgl. EI., *A.* **318**, 58). Beim Destillieren mit Lauge geht Anilin, mit n-Schwefelsäure Acetaldehyd über (MEI.). Gibt mit wäßr. schwefliger Säure die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)(SO_3H)$ (S. 187) (EI., *A.* **316**, 122). Lagert Blausäure an unter Bildung von α-Anilino-propionitril (Syst. No. 1647) (v. MI., PL., ECK.).

Dimere Äthylidenaniline, $\alpha.\gamma$-Dianilino-α-butylene $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 1662.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$ aus salzsaurem Anilin und Acetaldehyd (bezw. Paraldehyd) s. S. 133.

Polymeres [β-Chlor-äthyliden]-anilin $(C_8H_8NCl)_x = (C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2Cl)_x$. *B.* Man schüttelt 1 Tl. Dichloräther (Bd. I, S. 612) mit dem gleichen Vol. Wasser, bis er sich gelöst hat, gibt dann noch Wasser (im ganzen 150—200 Tle.) hinzu, kocht 1/4—1/2 Stde. lang, kühlt ab und gießt die Lösung von 2 Tln. Anilin in 300—400 Tln. Wasser hinzu; der nach 12—24 Stdn. gebildete Niederschlag wird mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen; man erhitzt das erhaltene weiße, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Produkt vom Schmelzpunkt 86—87° bis zum konstanten Gewicht (BERLINERBLAU, *M.* **8**, 182; B., POLIKIEW, *M.* **8**, 187; NENCKI, BERLINERBLAU, D.R.P. 40889; *Frdl.* **1**, 151). — Rotbraunes Pulver. F: 135—136° (B., P.). — Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 140—150° polymeres [β-Anilino-äthyliden]-anilin $(C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_x$ (Syst. No. 1662) (B., P.).

[β-Nitro-äthyliden]-anilin, Nitroacetaldehyd-anil $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus angesäuerter Lösung der Methazonsäure (Bd. I, S. 627) und salzsaurem Anilin (MEISTER, *B.* **40**, 3447). — Nadeln (aus Benzol durch Petroläther). Sintert bei 90°; F: 94—95°. In Alkalilauge orangegelb löslich; beim Erwärmen der alkalischen oder sauren Lösung tritt Hydrolyse ein. Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam entsteht Äthylidenanilin.

Verbindung aus Anilin, Propionaldehyd und schwefliger Säure $C_9H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)(SO_3H)$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eindunsten (im Vakuum) einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in frisch dargestelltem Propionaldehydnatriumdisulfit (EIBNER, *A.* **316**, 129). — $NaC_9H_{12}O_3NS$ (**Propylidenanilinnatriumdisulfit**). Nadeln oder (aus warmem Alkohol) verfilzte Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt. — Als **Anilinsalz** der Verbindung $C_9H_{13}O_3NS$ ist die im folgenden Artikel beschriebene Verbindung $C_{15}H_{20}O_3N_2S$ anzusehen.

Verbindung aus Anilin, Propionaldehyd und schwefliger Säure $C_{15}H_{20}O_3N_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5)(SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Man schüttelt 2 Mol.-Gew. Anilin mit so viel wäßr. schwefliger Säure, daß eine starke Trübung bestehen bleibt, und setzt alsdann tropfenweise und unter Umschütteln 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd hinzu (EIBNER, *A.* **316**, 128). — Schneeweiße Prismen. F: 89° (Zers.) (EI.). Löslich in heißem Alkohol (EI.). Wird durch Sodalösung sofort zersetzt (EI., *A.* **316**, 109).

Propyliden-dianilin $C_{15}H_{18}N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd und 2 Mol.-Gew. Anilin in wäßr. Lösung (EIBNER, *A.* **328**, 127). — Öl. Liefert, in Benzol oder Äther gelöst, mit Kaliumpermanganat oder besser alkal. Ferricyankalium bei gewöhnlicher Temperatur Azobenzol.

[γ-Jod-propyliden]-dianilin $C_{15}H_{17}N_2I = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Beim Erwärmen von β-Jod-propionaldehyd mit Anilin (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 159). — Gelbe Nadeln oder Tafeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr löslich.

Dimeres Propylidenanilin, [γ-Anilino-β-methyl-n-amyliden]-anilin $C_{18}H_{22}N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}N \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 1662.

[β.γ.γ-Trinitro-propyliden]-anilin, α.β.β-Trinitro-propionaldehyd-anil $C_9H_8O_6N_4$ = $C_6H_5 \cdot N{:}CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus dem Dikaliumsalz des α.β.β-Trinitro-propionaldehyds durch Anilinacetat in wäßr. Lösung (TORREY, BLACK, *Am.* **24**, 458). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton durch Ligroin). Zersetzt sich bei 90°. — Salze: $KC_9H_7O_6N_4$. Aus konz. Lösung des Dikaliumsalzes durch Essigsäure (T., B.). Hellgelbe Krystalle. — $K_2C_9H_6O_6N_4 + 3H_2O$. Aus dem Anilinsalz und Kalilauge (T., B.). Orangegelbe Krystalle. Verliert $1H_2O$ über Schwefelsäure. Unlöslich in Alkohol. — $BaC_9H_6O_6N_4 + 5H_2O$. Rote Platten. Verliert $3H_2O$ über Schwefelsäure. — Anilinsalz $C_9H_8O_6N_4 + C_6H_7N$. Citronengelbe Krystalle. Unlöslich in Äther; löslich in Aceton; explodiert bei 84—86°.

Verbindung aus Anilin, Aceton und schwefliger Säure $C_9H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2(SO_3H)$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Man sättigt 1 Vol. Aceton mit SO_2, fügt $1^1/_2$ Vol. Alkohol und dann Anilin hinzu (BOESSNECK, *B.* **21**, 1908; vgl. SCHIFF, *A.* **140**, 134; **144**, 47; **210**, 123). — Nadeln. Äußerst löslich in Wasser, unlöslich in Aceton (B.). Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt (B.).

Verbindung aus Dimethylanilin, Aceton und schwefliger Säure $C_8H_{11}N + C_3H_6O + SO_2$ s. S. 153.

Verbindung aus Äthylanilin, Aceton und schwefliger Säure $C_{11}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2(SO_3H)$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Stehen eines Gemisches von Aceton, schwefliger Säure und Äthylanilin (BOESSNECK, *B.* **21**, 1909). — Krystalle.

Isopropyliden-anilin, Aceton-anil $C_9H_{11}N = C_6H_5 \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Man mengt äquimolekulare Mengen Anilin und Aceton unter Abkühlung mit P_2O_5 und erhitzt hierauf 2 Tage lang im geschlossenen Rohr auf 180° (ENGLER, HEINE, *B.* **6**, 642). Entsteht auch, neben anderen höher siedenden Basen, durch Erhitzen von Aceton mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 180° (PAULY, *A.* **187**, 222; RIEHM, *A.* **238**, 4, 10). Beim Kochen von Anilin mit Aceton-diäthylacetal (Bd. I, S. 648) (CLAISEN, *B.* **29**, 2932). — Farbloses Öl. Färbt sich bei der Einw. von Luft und Licht dunkel (R.). Kp: 227—229° (R.). — $2C_9H_{11}N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Äther-Alkohol). Zersetzt sich bei 235° (R.).

[Nitroisopropyliden]-anilin, Nitroaceton-anil $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus Nitroaceton in Essigsäure und Anilin bei Wasserbadwärme (HARRIES, *A.* **319**, 254). Bei der Einw. von Anilin auf die aus Mesityloxim (Bd. I, S. 738) und heißer verd. Salpetersäure entstehende Verbindung $C_6H_9O_4N_3$ (Syst. No. 4637) in Eisessig (HARRIES, *A.* **319**, 250). — Bernsteingelbe Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). Sintert bei 80°, schmilzt bei 87°. — Wird durch verd. Schwefelsäure quantitativ in Anilin und Nitroaceton zerlegt.

Isobutyliden-dianilin $C_{16}H_{20}N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch zweitägiges Schütteln von 10 g Isobutyraldol (Bd. I, S. 841) und 6,4 g Anilin mit dem gleichen Volum gesättigter K_2CO_3-Lösung, neben Isobutyraldolanil $C_6H_5 \cdot N{:}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ (S. 215) (FRIEDJUNG, MOSSLER, *M.* **22**, 461, 464). Durch Kondensation äquimolekularer Mengen Isobutyraldehyd und Anilin, neben Isobutyliden-anilin (S. 190) (F., M., *M.* **22**, 469, 470). — Öl. Kp_{18}: 86—87° (F., M.). — Wird durch den Luftsauerstoff in Isobutyraldehyd und Hydrazobenzol übergeführt (F., M.). Wird durch wäßr. alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Isobuttersäure und Azobenzol oxydiert (F., M.); die Bildung von Azobenzol erfolgt auch bei der Einw. von alkal. Ferricyankaliumlösung in Benzol oder Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (EIBNER, *A.* **328**, 128).

Isobutyliden-anilin, Isobutyraldehyd-anil $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd (v. MILLER, PLÖCHL, LETTENMAYER, *B.* **25**, 2039), neben Isobutyliden-dianilin (S. 189) (FRIEDJUNG, MOSSLER, *M.* **22**, 469, 471). — Öl. Kp_{18}: 95° (F., M.). — Gibt mit schwefliger Säure die Verbindung $C_{16}H_{20}O_2N_2S$ (?) (s. u.) (EIBNER, *A.* **316**, 133). Lagert Blausäure an unter Bildung von α-Anilino-isovaleriansäure-nitril (Syst. No. 1647) (v. M., PL., L.).

Verbindung aus Anilin, Isobutyraldehyd und schwefliger Säure $C_{16}H_{20}O_2N_2S$(?). (Zur Frage der Zusammensetzung vgl. die Angaben von KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4081, und MAYER, *G.* **42** I [1912], 51, über die von EIBNER erhaltene analoge Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure.) *B.* Beim Versetzen einer stark schwefligsauren wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd (EIBNER, *A.* **316**, 133). Beim Erwärmen der äquimolekularen Mengen Anilin und Isobutyraldehydnatriumdisulfit bis zur Lösung (EI.). Aus Isobutyliden-anilin (s. o.) mit schwefliger Säure (EI.). — Nadeln. Zersetzungspunkt: 126—127° (EI.). Gibt beim Erhitzen kein Wasser ab (EI.). Wird durch Sodalösung sofort zerlegt (EI.).

Verbindung aus Anilin, Isovaleraldehyd und schwefliger Säure $C_{17}H_{24}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Man übersättigt Anilin mit trocknem SO_2 und setzt Isovaleraldehyd hinzu (SPERONI, *A.* **325**, 357; *G.* **33** I, 121). — Weißes Krystallpulver. F: 122—124° (Zers.) (SP.).

Verbindung aus Anilin, Isovaleraldehyd und schwefliger Säure $C_{17}H_{26}O_4N_2S$ (?). (Zur Frage der Zusammensetzung vgl. die Angaben von MAYER, *G.* **42** I [1912], 54, über die von SPERONI erhaltene analoge Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure.) *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd mit neutraler oder saurer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin in schwefliger Säure (SPERONI, *A.* **325**, 356; *G.* **33** I, 120). — Weißes, beim Trocknen an der Luft sich grün färbendes Krystallpulver. F: 115° bis 117° (SP.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder durch Einw. von Säuren und Alkalien in der Kälte (SP.).

Verbindung aus Anilin, Isovaleraldehyd und schwefliger Säure $C_{17}H_{22}O_2N_2S$(?). (Zur Frage der Zusammensetzung vgl. die Angaben von KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4081, und MAYER, *G.* **42** I [1912], 51, über die von EIBNER erhaltene analoge Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure.) *B.* Beim Versetzen einer stark schwefligsauren wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd (EIBNER, *A.* **316**, 134). Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von trocknem Isoamyliden-anilin (s. u.) in trocknem Äther (EI.). Beim Behandeln frisch bereiteten Isoamyliden-anilins (s. u.) mit überschüssiger Natriumdisulfitlösung (EI.). — Nadeln oder (aus heißem Wasser) dünne Lamellen. F: 128° bis 129° (Zers.) (EI.).

[β-Jod-isoamyliden]-dianilin $C_{17}H_{21}N_2I = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CHI \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Jod-isovaleraldehyd mit 2 Mol.-Gew. Anilin (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 168). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isoamyliden-anilin, Isovaleraldehyd-anil $C_{11}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Anilin bei 100° (SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 350). — Gelbes, dickes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH., *A. Spl.* **3**, 350). — Verbindet sich nicht mit Säuren und Platinchlorid (SCHIFF, *B.* **12**, 298). Wird durch konz. Säuren unter Abspaltung von Anilin zersetzt (SCH., *A. Spl.* **3**, 350). Gibt mit überschüssigem $NaHSO_3$ die Verbindung $C_{17}H_{22}O_2N_2S$(?) (s. o.) (EIBNER, *A.* **316**, 135).

Dimeres Isoamylidenanilin $C_{22}H_{30}N_2 =$
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC<\substack{N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)}>CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ s. Syst. No. 3460.

[β-Jod-isoamyliden]-anilin, α-Jod-isovaleraldehyd-anil $C_{11}H_{14}NI = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHI \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Jod-isovaleraldehyd mit 1 Mol.-Gew. Anilin (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 168). — Gelbe Nadeln oder Tafeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

[α-Oxy-n-heptyl]-anilin, Önanthol-anilin $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Man vermischt 70 g Önanthol mit 57 g Anilin und erhitzt zur Beendigung der Reaktion 6 Stunden am Rückflußkühler (LEEDS, *B.* **16**, 287). — Ätherisch riechendes Öl. Verflüchtigt sich teilweise unzersetzt.

Verbindung aus Anilin, Önanthol und schwefliger Säure $C_{13}H_{21}O_3NS$(?) $= C_6H_5 \cdot NH \cdot CH([CH_2]_5 \cdot CH_3)(SO_3H)$(?) (vgl. SPERONI, *G.* **33** I, 120). *B.* Aus Önanthol und

Anilinsulfit in Äther (SCHIFF, *A.* **210**, 127). — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser auf 60° bis 70° zu einem großen Teile in SO_2 und Önanthyliden-anilin (s. u.); gleichzeitig krystallisiert beim Erkalten die Verbindung $C_{13}H_{23}O_4NS + H_2O$(?) (s. u.) aus (SCH.). — Als Anilinsalz der Verbindung $C_{13}H_{21}O_3NS$ (?) ist vielleicht die unten beschriebene Verbindung $C_{19}H_{28}O_3N_2S$ anzusehen.

Verbindung $C_{13}H_{25}O_5NS = C_{13}H_{23}O_4NS + H_2O$(?). *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{13}H_{21}O_3NS$(?) (S. 190) mit Wasser auf 60—70° (SCHIFF, *A.* **210**, 127). — Atlasglänzende Nadeln. Verliert das Wasser über Schwefelsäure.

Verbindung aus Anilin, Önanthol und schwefliger Säure $C_{19}H_{28}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH([CH_2]_5 \cdot CH_3)(SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Man übersättigt Anilin in äther. Lösung mit trocknem SO_2 und setzt Önanthol zu (SPERONI, *A.* **325**, 356; *G.* **33** I, 118, 119; vgl. SCHIFF, *A.* **140**, 129; **210**, 128). — Weißes Pulver. F: 98° (Zers.) (SP.). Verhält sich wie die Verbindung $C_{19}H_{30}O_4N_2S$(?) (s. u.) (SP.).

Verbindung aus Anilin, Önanthol und schwefliger Säure $C_{19}H_{26}O_2N_2S$(?). (Zur Frage der Zusammensetzung vgl. die Angaben von KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4081, und MAYER, *G.* **43** I [1912], 51, über die von EIBNER erhaltene analoge Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure.) *B.* Auf Zusatz von Önanthol zu saurer oder neutraler Lösung von Anilin in wäßr. schwefliger Säure (EIBNER, *A.* **316**, 135). Bei Einw. wäßr. schwefliger Säure oder $NaHSO_3$-Lösung auf frisch bereitetes Önanthyliden-anilin (s. u.) (EI.). Beim Lösen von Önantholnatriumdisulfit in Anilin (EI.). — Nadeln (aus 96%igem Alkohol). Zersetzungspunkt: 108—110° (EI.). Wird beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt; verändert sich zum Teil schon beim Erhitzen mit Alkohol (EI.).

Verbindung aus Anilin, Önanthol und schwefliger Säure $C_{19}H_{30}O_4N_2S$(?). (Zur Frage der Zusammensetzung vgl. die Angaben von MAYER, *G.* **42** I [1910], 54, über die von SPERONI erhaltene analoge Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure.) *B.* Beim Schütteln von Önanthol mit einer Lösung von Anilin in wäßr. schwefliger Säure (SPERONI, *A.* **325**, 356; *G.* **33** I, 117). — Weißes Krystallpulver. F: 100° (Zers.) (SP.). Bleibt beim Trocknen über Schwefelsäure unverändert (SP.). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (SP.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder durch Einw. von Säuren und Alkalien in der Kälte unter Bildung von Önanthyliden-anilin (SP.).

[β-Jod-önanthyliden]-dianilin $C_{19}H_{23}N_2I = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CHI \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Jodönanthol (Bd. I, S. 699) mit Anilin (CHAUTARD, *A. ch.* [6] **16**, 172). — Citronengelbe hygroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Önanthyliden-bis-äthylanilin $C_{23}H_{34}N_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)]_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylanilin und Önanthol (SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 362). — Gelbes Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 215—220°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Önanthyliden-bis-allylanilin $C_{25}H_{34}N_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2)]_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Allylanilin und Önanthol (SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 365). — Gelbes Öl, ohne basische Eigenschaften.

Önanthyliden-anilin, Önanthol-anil $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol und Anilin (SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 351). Beim Erhitzen von Carbanilid mit Önanthol (SCHIFF, *A.* **148**, 336). — Gelbes Öl, ohne basische Eigenschaften. — Wird durch Schwefelsäure in Önanthol und Anilinsulfat zersetzt (SCH., *A. Spl.* **3**, 352). Gibt mit wäßr. schwefliger Säure oder Natriumdisulfit die Verbindung $C_{19}H_{26}O_2N_2S$(?) (s. o.) (EIBNER, *A.* **316**, 136). Verbindet sich mit Isoamyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung $2C_{13}H_{19}N + C_5H_{11}I$(?) (SCH., *A. Spl.* **3**, 352).

Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin, Benzoisonitril $C_7H_5N = C_6H_5 \cdot N:C<$. *B.* Bei der Einw. von Chloroform und alkoh. Kali auf Anilin (A. W. HOFMANN, *A.* **144**, 117). Beim Erhitzen von Chloroform mit 1 Mol.-Gew. Anilin und 3 Mol.-Gew. Natriumamid in Benzol (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* **144**, 274; *Bl.* [4] **1**, 343). Beim Versetzen von Formanilid mit Chloroform und alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **55**, 243). Bei Einw. von CBr_4 auf Anilin in Gegenwart von alkoh. Kalilauge (PONZIO, *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 149). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf symm. Oxalsäure-bis-phenylamidin (Cyananilin) (Syst. No. 1618) in Gegenwart von Wasser (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 516). Bei der Einw. von $CHCl_3$, CCl_4, C_2Cl_6, $CHBr_3$, CHI_3, Chloral usw. auf Phenylhydrazin in der Kälte (BRUNNER, EIERMANN, *B.* **31**, 1406). Bei der Einw. von CBr_4 auf Phenylhydrazin in Gegenwart von alkoh. Kalilauge (P., *C.* **1906** I, 1691; *G.* **36** II, 150). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Pyrogallol in wäßr.

alkal. Lösung (BRUNNER, VUILLEUMIER, C. 1908 II, 588). — *Darst.* Man tröpfelt ein Gemisch von 100 g Anilin mit 214 g Chloroform in eine Lösung von 240 g KOH in 800 ccm 99%igem Alkohol bei 50° ein, destilliert nach einigem Stehen den Alkohol aus dem Wasserbade ab, gießt (um ausgeschiedenes KCl zu lösen) auf den Rückstand 1 l Wasser und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung wäscht man durch Schütteln mit 120 g Salzsäure (D: 1,15), welche mit Wasser vorher auf 1 l verdünnt wurde, dampft den Äther ab, destilliert den Rückstand mit Wasserdampf, trennt das Destillat vom Wasser durch Ausschütteln mit Äther, trocknet mit KOH und fraktioniert nach Verjagen des Äthers im Vakuum (NEF, *A.* **270**, 274). Die Ausbeute wird bedeutend erhöht, wenn man die Reaktion zwischen Anilin und Chloroform unter Ausschluß von Alkohol bei Gegenwart von gepulvertem KOH vor sich gehen läßt (BIDDLE, GOLDBERG, *A.* **310**, 7).

Farblose Flüssigkeit (NEF, *A.* **270**, 275). Riecht penetrant (A. W. HOFMANN, *A.* **144**, 117). Siedet bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Polymerisation bei 165—166°; Kp_{20}: 64°; Kp_{40}: 78° (N., *A.* **270**, 275, 276). D^{15}: 0,977 (N., *A.* **270**, 277). Ist sehr unbeständig; färbt sich rasch grünlich, wird nach einigen Minuten hellblau, dann tiefblau und verwandelt sich nach drei Monaten in ein braunes Harz (N., *A.* **270**, 275). Reines (anilinfreies) Phenylisocyanid verwandelt sich beim Erhitzen in ein Harz, das bei der Hydrolyse Ameisensäure und Anilin liefert (N., *A.* **270**, 276; WADE, *Soc.* **81**, 1604). Einw. von Anilin auf Phenylisocyanid s. unten. Wird durch Natrium in Amylalkohol zu Methylanilin reduziert (N., *A.* **270**, 277). Beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylatlösung im geschlossenen Rohr auf 130° entsteht N.N′-Diphenyl-formamidin (N., *A.* **270**, 280). Beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung unter Kühlung entsteht Dichlormethylen-anilin $C_6H_5\cdot N:CCl_2$ (Syst. No. 1640) (N., *A.* **270**, 282); in analoger Weise erhält man mit Brom Dibrommethylen-anilin (N., *A.* **270**, 285; LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **17**, 100). Verbindet sich beim Erhitzen mit Schwefel zu Phenylsenföl $C_6H_5\cdot N:CS$ (Syst. No. 1640) (WEITH, *B.* **6**, 210). Verbindet sich mit Schwefelwasserstoff zu Thioformanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CHS$ (S. 233) (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 1095). Wird von Alkalien nicht angegriffen, zerfällt aber durch Säuren sehr leicht in Anilin und Ameisensäure (A. W. H., *A.* **144**, 118). Beim Einleiten von HCl in die auf —15° abgekühlte äther. Lösung des Phenylisocyanids entsteht die Verbindung $2C_7H_5N + 3HCl$ (s. u.) (N., *A.* **270**, 303). Bildung von Komplexverbindungen mit Platosalzen: K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* **40**, 1774; RAMBERG, *B.* **40**, 2578. — Phenylisocyanid gibt bei der Einw. von Ameisensäure bei guter Kühlung unter Entwicklung von CO Formanilid (N., *A.* **270**, 279). Liefert mit Silbercyanid eine Doppelverbindung (A. W. H., *A.* **144**, 118; K. A. H., BU., *B.* **40**, 1777). Setzt sich mit Eisessig um in Formanilid und Essigsäureanhydrid, welches das Formanilid zum Teil in Acetanilid überführt (N., *A.* **270**, 279). Bei vorsichtigem Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht Brenztraubensäure-phenylimid-chlorid $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1652) (N., *A.* **270**, 295). Liefert beim Erhitzen mit Thioessigsäure Acetanilid (PAWLEWSKI, *B.* **32**, 1425). Bei der Einw. von $COCl_2$ unter Kühlung wird Mesoxalsäure-bis-[phenylimid-chlorid] $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CO\cdot CCl:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1654) gebildet (N., *A.* **270**, 286). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht N.N′-Diphenyl-formamidin, neben Benzonitril (WEITH, *B.* **9**, 454; N., *A.* **270**, 281; vgl. A. W. H., *A.* **144**, 118; WEI., *B.* **8**, 212; WADE, *Soc.* **81**, 1604). — Verursacht Speichelfluß und Kopfschmerzen, bei längerem Einatmen Mattigkeit und Erbrechen (N., *A.* **270**, 277).

Zur Bestimmung des Phenylisocyanids versetzt man seine alkoh. Lösung so lange mit einer alkoh. Sublimatlösung, als noch ein Niederschlag entsteht, und wägt das ausgeschiedene HgCl (CHWALA, *Z. Ang.* **20**, 1366).

$2C_7H_5N + 3HCl = 2C_6H_5\cdot N:CHCl + HCl$(?). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff bei —15° in ein Gemisch aus 1 Vol. Phenylisocyanid und 7 Vol. absol. Äther und fällt nach einiger Zeit durch das gleiche Vol. Petroläther (NEF, *A.* **270**, 303). — Pulver. Unlöslich in Äther und Petroläther; löslich in $CHCl_3$. Wird von Wasser sofort zersetzt unter Bildung von Formanilid und N.N′-Diphenyl-formamidin.

$C_7H_5N + 2AgCN$. *B.* Aus den Komponenten unter Äther (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* **40**, 1777). Zersetzt sich beim Trocknen im Vakuum oder Auswaschen mit Äther unter Rückbildung von Phenylisocyanid. — $3C_7H_5N + FeCl_3$. Dunkelgrüne Platten. Löslich in Wasser unter Zersetzung (K. A. H., B., *B.* **40**, 3762). — $2C_7H_5N + PtCl_2 = Pt(C_7H_5N)_2Cl_2$. *B.* Bei 4—6-stdg. Kochen der violetten Verbindung $[2C_7H_5N + PtCl_2]_2$ (s. u.) mit 70—80 Tln. Chloroform am Rückflußkühler (RAMBERG, *B.* **40**, 2580). Farblose Krystalle. Monoklin prismatisch (STRANDMARK, *B.* **40**, 2581; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 87). F: 257—258°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol und Aceton (R.). 100 g Chloroform lösen bei 20° 0,797 g, bei 100° ca. 1,5 g (R.). Beim Erhitzen mit Kaliumrhodanidlösung wird Chlor allmählich gegen Rhodan ausgetauscht (R.). Durch Silbersalze findet Zersetzung statt (R.). Beim Erhitzen mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 110—115° entsteht eine Verbindung, die mit KCl-Lösung das ursprüngliche Chlorid zurückbildet (R.). — $[2C_7H_5N + PtCl_2]_2 = [Pt(C_7H_5N)_4]PtCl_4$ (so formuliert nach TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* **47** [1914], 569). *B.* Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von Kaliumplatinchlorür

mit Phenylisocyanid in äther. Lösung (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* **40**, 1774) oder in wäßr. Emulsion (RAMBERG, *B.* **40**, 2579). Violettes Krystallpulver, aus kleinen Prismen bestehend (K. A. H., B.); blauviolettes, scheinbar amorphes Pulver (R.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (K. A. H., B.). Wird beim Befeuchten mit Äther purpurrot, mit Benzol blutrot (K. A. H., B.). Geht bei 110—115° oder bei andauerndem Kochen mit Chloroform oder Aceton in die farblose Verbindung $2C_7H_5N + PtCl_2$ (S. 192) über (R.). Gegen Wasser und verd. Laugen sehr beständig; heiße Lösung von K_2S zersetzt langsam unter Bildung von Phenylisocyanid (K. A. H., B.). Wäßr. KCN-Lösung zersetzt sofort in Phenylisocyanid, KCl und Kaliumplatincyanür (R.). Konz. Ammoniak erzeugt ein weißes, schwer lösliches Platosammin (K. A. H., B.). Chlor ist in der Kälte nicht mit $AgNO_3$ nachweisbar (K. A. H., B.). Konz. Schwefelsäure löst augenblicklich mit gelber Farbe (K. A. H., B.). — $2C_7H_5N + PtBr_2 = Pt(C_7H_5N)_2Br_2$. Farblose Krystalle. Monoklin prismatisch (ST.; vgl. *Groth*). F: 245°; 100 g Chloroform lösen bei 20° 1,29 g (R.). — $[2C_7H_5N + PtBr_2]_2 = [Pt(C_7H_5N)_4]PtBr_4$ (so formuliert nach TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* **47** [1914], 569, 573). Braunviolettes amorphes Pulver; geht durch Erhitzen auf 110° oder Kochen mit Chloroform über in die Verbindung $Pt(C_7H_5N)_2Br_2$ (s. o.) (R.). — $2C_7H_5N + PtI_2 = Pt(C_7H_5N)_2I_2$. Gelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (ST.; vgl. *Groth*). F: 241°; leicht löslich in Chloroform; durch Zusatz von Jod zur Chloroformlösung entsteht die Verbindung $Pt(C_7H_5N)_2I_6$ (R.). — $2C_7H_5N + PtI_2 + 4I = Pt(C_7H_5N)_2I_6$. Tief purpurrote Nadeln. Gibt bei Zimmertemperatur Jod ab (R.). — $2C_7H_5N + Pt(NO_2)_2 = Pt(C_7H_5N)_2(NO_2)_2$. Aus Phenylisocyanid und Kaliumplatonitrit (R.). Gelbe, an der Luft dunkelrot werdende Nadeln; zersetzt sich gegen 155° (R.).

Dihalogenide des Phenylisocyanids $C_6H_5 \cdot N:CHlg_2$ s. Syst. No. 1640.

Allyliden-bis-diphenylamin $C_{27}H_{24}N_2 = [(C_6H_5)_2N]_2CH \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer alkoh. Diphenylaminlösung mit Acrolein (LEEDS, *B.* **15**, 1158). — Amorphes rotes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, etwas mehr in Eisessig. Löst sich in $CHCl_3$ mit dunkelroter Farbe. — Aus der essigsauren Lösung fällt Brom einen dunkelroten Niederschlag (Additionsprodukt?).

Anil des α-Nitro-mesityloxyds $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf die aus Mesityloxim (Bd. I, S. 738) und heißer verd. Salpetersäure entstehende Verbindung $C_6H_9O_4N_3$ (Syst. No. 4637) in Äther (HARRIES, *A.* **319**, 247). — Gelbe Blätter (aus 95%igem Alkohol oder Petroläther). F: 84—85°. — Wird durch verd. Mineralsäuren leicht in Anilin und α-Nitro-mesityloxyd (Bd. I, S. 739) gespalten.

[α-Oxy-propargyl]-anilin, Propiolaldehyd-anilin $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C:CH$. *B.* Aus Propiolaldehyd (Bd. I, S. 750) und Anilin unter Abkühlung (CLAISEN, *B.* **36**, 3667). — Nadeln. F: 122—123°. — Liefert beim Kochen mit salzsaurem Anilin in wäßr. Alkohol Malondialdehyd-dianil $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ (S. 202).

Citryliden-anilin, Citral-anil $C_{16}H_{21}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Citral (Bd. I, S. 753) und Anilin bei 150° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **26**, 2716). — Öl. Kp_{20}: 200°.

[α-Oxy-benzyl]-anilin, Benzaldehyd-anilin $C_{13}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzaldehyd und salzsaurem Anilin in konz. wäßr. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 988; vgl. ELBERS, *A.* **227**, 357). — $C_{13}H_{13}ON + HCl$. Weiße Nadeln. Zersetzt sich an der Luft sehr rasch, mit reinem Wasser sofort in Benzaldehyd und salzsaures Anilin.

Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus äquimolekularen Mengen Benzaldehydnatriumdisulfit (Bd. VII, S. 211) und Anilin in Wasser bei 40° (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2810). Das Natriumsalz bildet sich beim Erhitzen von Benzalanilin mit Natriumdisulfitlösung im Wasserbade am Rückflußkühler (KNOEVENAGEL, KLUCKE, *B.* **37**, 4083). — Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entsteht die Verbindung $C_{19}H_{18}O_2N_2S + \frac{1}{2}H_2O$ (S. 194). Das Natriumsalz wird durch verd. Mineralsäuren unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Benzalanilin zersetzt (KN., KL.). Auch verd. Alkalien wirken schon bei mäßiger Wärme zersetzend (B., SCHW.). Das Natriumsalz gibt mit KCN in

wäßr. Lösung bei 60° (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2811; B., D.R.P. 157840; *C.* **1905** I, 316) oder in siedender alkoh. Lösung (KN., KL.) α-Anilino-phenylessigsäure-nitril $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1905). — $NaC_{13}H_{12}O_3NS$ „benzalanilinhydrosulfonsaures Natrium" (KN., KL.), „benzylanilin-ω-sulfonsaures Natrium" (B., SCHW.). Krystalle (aus Alkohol). — Als Anilinsalz der Verbindung $C_{13}H_{13}O_3NS$ ist die im folgenden beschriebene Verbindung $C_{19}H_{20}O_3N_2S$ anzusehen.

Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{20}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_5\cdot NH_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, KLUCKE, *B.* **37**, 4081; MAYER, *G.* **42** I [1912], 51. — *B.* Bildet sich aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 2 Mol.-Gew. Anilin und wäßr. schwefliger Säure, wobei es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man die Ausgangsmaterialien in Wechselwirkung bringt (KNOEVENAGEL, KLUCKE, *B.* **37**, 4081; vgl. SCHIFF, *A.* **140**, 130; **210**, 128; EIBNER, *A.* **316**, 137; SPERONI, *A.* **325**, 357; *G.* **33** I, 121; MAY., *G.* **42** I [1912], 54). Durch Sättigen der äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin mit SO_2 und Zufügen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (SP., *A.* **325**, 357; *G.* **33** I, 123; vgl. MAY., *G.* **42** I [1912], 53). Durch Lösen von Benzaldehydnatriumdisulfit in Anilin bei gelinder Wärme (EI., *A.* **316**, 138). Durch 12-stdg. Schütteln von 5 g Benzalanilin mit 50 ccm ca. $10^0/_0$iger wäßr. schwefliger Säure (KN., KLUCKE, *B.* **37**, 4080). Beim Einleiten von SO_2 in eine äther. wasserhaltige (STAUDINGER, PFENNINGER, *B.* **49** [1916], 1943 Anm. 2) Lösung von Benzalanilin (EI., *A.* **316**, 138). Beim Behandeln von Benzalanilin in festem Zustande oder in alkoh. oder benzolischer Lösung mit Natriumdisulfitlösung (EI., *A.* **316**, 138). Aus Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, HERZ, *B.* **24**, 749). — Nadeln. F: 124° (MI., H.), 124—125° (KN., KL.), 125° (keine Gasentwicklung) (EI.). Zersetzt sich beim Erhitzen gegen 150° unter Entwicklung von SO_2 und Bildung von Anilin und Benzalanilin (EI., *A.* **316**, 137). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in die Verbindung $C_{19}H_{18}O_2N_2S + {}^1/_2H_2O$ (s. u.) über (EI., *A.* **316**, 138). Wird durch wäßr. Alkohol verändert (SP., *A.* **325**, 359; *G.* **33** I, 116, 124; vgl. MAY., *G.* **42** I [1912], 53 Anm. 1). Wird durch Sodalösung sofort zerlegt (EI., *A.* **316**, 137), ebenso durch verd. Säuren (SP., *G.* **33** I, 116).

Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{13}H_{15}O_4NS$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in die wäßr., stark saure Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in schwefliger Säure (SPERONI, *A.* **325**, 358; *G.* **33** I. 122). — Bläuliche Blättchen. F: 135° (SP.). Verwandelt sich beim Schütteln mit einer Lösung von schwefligsaurem Anilin in die Verbindung $C_{19}H_{20}O_3N_2S$ (s. o.) (SP.; vgl. MAYER, *G.* **42** I [1912], 54).

Verbindung $C_{19}H_{18}O_2N_2S$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Verbindung $C_{13}H_{13}O_3NS$ (S. 193) mit Wasser (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2810). Beim Umkrystallisieren der Verbindung $C_{19}H_{20}O_3N_2S$ (vgl. KNOEVENAGEL, KLUCKE, *B.* **37**, 4081) (s. o.) aus Wasser (EIBNER, *A.* **316**, 139). — Krystallisiert mit $^1/_2H_2O$ in luftbeständigen Nadeln oder Lamellen (EI.). F: 132—133° (Zers.) (EI.), 133° (Zers.) (B., SCHW.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (B., SCHW.). Wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht verändert (B., SCHW.). Entwickelt beim Kochen mit verd. Salzsäure schweflige Säure (B., SCHW.). Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Benzalanilin und Anilin (B., SCHW.).

[α-Amino-benzyl]-anilin, α-Anilino-benzylamin $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben NH_3, Anilin u. a. Basen durch Behandeln einer alkoh. Lösung von N-Phenyl-benzamidin $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ (S. 264) mit $3^0/_0$igem Natriumamalgam, unter Kühlung und Abstumpfung des freien Alkalis durch Essigsäure (BERNTHSEN, SZYMANSKI, *B.* **13**, 918). — Undeutliche Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 114,5—115°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, ungemein löslich in anderen Lösungsmitteln. — $C_{13}H_{14}N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser). Tetragonal (ROSENBUSCH, *B.* **13**, 918). F: 223° bis 224,5° (B., SZ.). — Das Chloroplatinat krystallisiert in langen Spießen oder Blättern (B., SZ.).

Verbindungen aus Anilin und „Benzaldehydalkylthionaminsäuren" s. bei den betreffenden „Benzaldehydalkylthionaminsäuren", Bd. VII, S. 212.

Verbindung aus Anilin, m-Nitro-benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{13}H_{12}O_5N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)(SO_3H)$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. m-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung und einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in wäßr. schwefliger Säure bei etwa 60°, sowie bei Einw. einer Lösung von Anilin in schwefliger Säure auf eine Lösung von m-Nitro-benzaldehyd in überschüssiger Natriumdisulfitlösung (EIBNER, *A.* **316**, 141). — Luftbeständige weiße Blättchen oder Tafeln. Zersetzungspunkt: 177° (EI.). Unzersetzt löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol (EI.). Geht bei vorsichtigem Schmelzen teilweise in die Verbindung $C_{19}H_{17}O_4N_3S$ (?) (S. 195) über (EI.). Wird durch Sodalösung sofort zerlegt (EI.).

Verbindung aus Anilin, m-Nitro-benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{13}H_{14}O_6N_2S$(?). Platte Nadeln (SCHIFF, *A.* **195**, 301 Anm.).

Verbindung aus Anilin, m-Nitro-benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{17}O_4N_3S$ (?). (Zur Frage der Zusammensetzung vgl. die Angaben von Knoevenagel, *B.* **37**, 4081, und von Mayer, *G.* **42** I [1912], **51**, über die von Eibner erhaltene analoge Verbindung aus Benzaldehyd, Anilin und schwefliger Säure.) *B.* Neben sehr wenig der Verbindung $C_{13}H_{12}O_5N_2S$ (S. 194) beim Zufügen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Nitrobenzaldehyd zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin in viel überschüssiger wäßr. schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur (Eibner, *A.* **316**, 140). — Gelbe Nadeln oder Lamellen. F: 128° (Zers.); leicht löslich in warmem Alkohol und heißem Wasser ohne Zersetzung (Ei.). Wird von Sodalösung mit gelber Farbe gelöst und dann zerlegt (Ei.). Geht in alkoh. Lösung bei Einw. von SO_2 in die Verbindung $C_{13}H_{12}O_5N_2S$ (S. 194) über (Ei.).

N.N'-Bis-[α-methylanilino-benzyl]-dithiooxamid $C_{30}H_{30}N_4S_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot N{:}C(SH)\cdot C(SH){:}N\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd, Methylanilin und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (Wallach, *C.* **1896** II, 1025). — Hellgelbe Nadeln. F: 154°.

Benzal-bis-äthylanilin $C_{23}H_{26}N_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)]_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylanilin und Benzaldehyd (Schiff, *A. Spl.* **3**, 363). — Harz. Verbindet sich nicht mit Säuren, liefert aber mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ flockige Niederschläge. — $2\,C_{23}H_{26}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$.

Benzalanilin, Benzaldehyd-anil $C_{13}H_{11}N = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration vgl. Bruni, *R. A. L.* [5] **13** I, 631.

B. Beim Mischen von Anilin mit Benzaldehyd schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen (Laurent, Gerhardt, *J.* **1850**, 488; Schiff, *A. Spl.* **3**, 353; Cech, *B.* **11**, 248). Aus Anilin und dem Hydrochlorid des Benzaldehyd-imids (Bd. VII, S. 212) (Busch, *B.* **29**, 2147). Beim Erwärmen von Anilin mit Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) (Lachowicz, *M.* **9**, 696). Beim Erhitzen des Anilinsalzes der Phenylglyoxylsäure (S. 123) (Beckmann, Köster, *A.* **274**, 12) im Vakuum (Simon, *A. ch.* [7] **9**, 514). Durch Einw. von Magnesium auf Benzoesäure-phenylimid-chlorid $C_6H_5\cdot N{:}CCl\cdot C_6H_5$ (S. 272) in Benzol + Essigester oder in Äther + Essigester bei Gegenwart von Jod und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Staudinger, *B.* **41**, 2218). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid (Syst. No. 1636) mit Benzaldehyd (Schiff, *A.* **146**, 336). Bei der Oxydation von Benzylanilin (Syst. No. 1695) mit $KMnO_4$ in Aceton (Höchster Farbw., D.R.P. 92084; *Frdl.* **4**, 131; vgl. Hö. Farbw., D.R.P. 110173; *C.* **1900** II, 460). Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf Phenyl-benzyl-nitrosamin (Syst. No. 1701) (O. Fischer, *A.* **241**, 331). Aus Phenyltriazen (Syst. No. 2228) und Benzaldehyd in Äther bei —15° (Dimroth, *B.* **40**, 2389). Beim Erhitzen von 70 g Diphenylbenzyltriazen $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) mit 300 g Paraffinöl (Heusler, *A.* **260**, 237). Beim Erhitzen der Verbindung $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot N\text{————}CO \end{array}\!\!>O$ (Syst. No. 4547) (vgl. Beckmann, *B.* **27**, 1957) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (Beckmann, *B.* **23**, 3338).

Blättchen (aus verd. Alkohol), Warzen (aus Äther), gelbe Nadeln (aus CS_2). Krystallisationsgeschwindigkeit: Bruni, Padoa, *R. A. L.* [5] **12** II, 121. F: 48—49° (Tiemann, Piest, *B.* **15**, 2029), 54° (Michaelis, *B.* **24**, 750 Anm.), 56° (Bruni, Padoa, *R. A. L.* [5] **12** II, 121). Schmilzt zuerst bei 48°, nach dem Erstarren bei 54°; die Differenz in den Schmelzpunktsangaben ist vielleicht auf die Existenz verschiedener Modifikationen zurückzuführen (Hantzsch, Schwab, *B.* **34**, 828). Siedet unzersetzt gegen 300° (Hinsberg, *B.* **20**, 1587). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (Cech, *B.* **11**, 246). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Laurent, Gerhardt, *J.* **1850**, 488). D_{15}^{62}: 1,0739 (Beck, *Ph. Ch.* **48**, 654). Innere Reibung: Beck, *Ph. Ch.* **48**, 654.

Benzalanilin wird durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 280° nicht verändert (Hinsberg, *B.* **20**, 1587; vgl. auch Ullmann, *J. pr.* [2] **36**, 247; v. Miller, Plöchl, *B.* **25**, 2022). Beim Leiten von Benzalanilin-Dämpfen durch ein mit Bimsstein gefülltes, zur Rotglut erhitztes Rohr erhält man Benzol, Benzonitril, Anilin, Phenanthridin $C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}N{=}CH\\ \text{———}\end{array}\!>\!C_6H_4$ (Syst. No. 3088) und geringe Mengen Dipbenyl (Pictet, Ankersmit, *B.* **22**, 3340; *A.* **266**, 146). Benzalanilin liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther α.α'-Dianilino-dibenzyl $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1787) (Anselmino, *B.* **41**, 623). Wird in äthylalkoholischer Lösung von Natrium oder Natriumamalgam im Wasserbade (O. Fischer, *A.* **241**, 330) oder in siedender isoamylalkoholischer Lösung durch Natriumisoamylat (Diels, Rhodius, *B.* **42**, 1074) zu Benzylanilin (Syst. No. 1695) reduziert. Mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol entsteht gleichfalls Benzylanilin (Franzen, *J. pr.* [2] **72**, 218). Benzylanilin erhält man auch bei der elektrolytischen Hydrierung von Benzalanilin in einem Gemisch von Eisessig und 78%iger Schwefelsäure (Knudsen, D.R.P. 143197; *C.* **1903** II, 271) oder besser in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (Brand, *B.* **42**, 3461). Läßt man eine Lösung von Brom in CS_2 zu einer Lösung von Benzalanilin in Benzol zutropfen, so erhält man das Dibromid $C_{13}H_{11}NBr_2$ (S. 198)

(HANTZSCH, *B.* **23**, 2774). Bei der Einw. von Brom in alkoh. Lösung (LAURENT, GERHARDT, *J.* **1850**, 489) oder bei der Einw. von nascierendem Brom (aus HBr + $HBrO_3$) (VAUBEL, *J. pr.* [2] **52**, 420; VAU., SCHEUER, *C.* **1905 I**, 812) erfolgt unter Abspaltung der Benzalgruppe Bildung von 2.4.6-Tribrom-anilin. Benzalanilin zerfällt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) in Anilin und Benzaldehyd (SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 354). Dieser Zerfall erfolgt auch schon in der Kälte (BAYER & Co., D.R.P. 72173; *Frdl.* **3**, 49). $50^0/_0$ige Schwefelsäure spaltet Benzalanilin selbst bei 0° in erheblichem Maße (BRAND, *B.* **42**, 3460 Anm.). Beim Einleiten trockner nitroser Gase (aus Salpetersäure + As_2O_3) in die Lösung von Benzalanilin in Chloroform entstehen Anilinnitrat, Benzoldiazoniumnitrat, Benzaldehyd, m-Nitro-benzaldehyd und p-Benzalamino-azobenzol (Syst. No. 2172) (EIBNER, AMANN, *A.* **329**, 220). Bei der Einw. von Salpetersäure auf die Lösung des Benzalanilins in konz. Schwefelsäure bei + 5° entsteht ausschließlich Benzal-p-nitro-anilin (Syst. No. 1671) (BAYER & Co., D.R.P. 72173; *Frdl.* **3**, 49; SCHWALBE, *C.* **1903 I**, 231; *B.* **35**, 3302); nitriert man eine Lösung der Base in Eisessig + Acetanhydrid, so bildet sich gleichzeitig Benzal-o-nitro-anilin (Syst. No. 1671) (SCHW., *C.* **1903 I**, 231; *B.* **35**, 3302). Beim Erhitzen von Benzalanilin mit Schwefel entsteht 2-Phenyl-benzthiazol (Syst. No. 4199) (BAYER & Co., D.R.P. 51172; *Frdl.* **2**, 301). Beim Schütteln von Benzalanilin mit $10^0/_0$iger wäßr. schwefliger Säure (KNOEVENAGEL, KLUCKE, *B.* **37**, 4080) oder beim Einleiten von SO_2 in die äther. wasserhaltige (STAUDINGER, PFENNINGER, *B.* **49** [1916], 1943 Anm. 2) Lösung von Benzalanilin wird die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_5\cdot NH_2$ (S. 194) gebildet (EIBNER, *A.* **316**, 138; vgl. KN., KL., *B.* **37**, 4081). Beim Behandeln von festem oder in Alkohol oder Benzol gelöstem Benzalanilin mit Natriumdisulfitlösung wurde dieselbe Verbindung erhalten (EI., *A.* **316**, 138). Beim Erhitzen von Benzalanilin mit Natriumdisulfitlösung bis zur Lösung entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3Na)$ (S. 193) (KN., KL., *B.* **37**, 4083). Durch Sulfurieren von Benzalanilin mit rauchender Schwefelsäure und Erhitzen der mit Wasser verd. Lösung entsteht unter Abspaltung von Benzaldehyd Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (SCHWALBE, *Ztschr. f. Farb- u. Textilchemie* **1**, 630; *C.* **1903 I**, 231).

Benzalanilin bildet mit Nitromethan in alkoh. Lösung β-Nitro-α-anilino-α-phenyl-äthan $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NO_2$ (Syst. No. 1704) (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 398). Liefert mit Äthyljodid ein sehr unbeständiges Additionsprodukt (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 825, 838; DECKER, BECKER, *A.* **395** [1913], 364, 366, 372; vgl. BORODIN, *A.* **111**, 254; SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 354). Gibt beim Kochen mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in alkoh. Lösung unter Abspaltung von Benzaldehyd Pikrylanilin (Syst. No. 1671) (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] **15 II**, 242; *G.* **37 I**, 217). Beim Stehen äquimolekularer Mengen Benzalanilin und α-Naphthol in wenig Benzol entsteht 2-[α-Anilino-benzyl]-naphthol-(1) (s. Formel I) (Syst. No. 1862) (BETTI, *G.* **30 II**, 305; vgl. BETTI, *G.* **31 II**, 193). Bei der Einw. von α-Naphthol auf

I. (Naphthalinring mit OH)$\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ II. (Naphthalinring)$\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot$(ringgeschlossen)

Benzalanilin in Eisessig-Lösung erhält man Triphenyl-naphthometoxazin-dihydrid (s. Formel II) (Syst. No. 4205) (CH. MAYER, *C. r.* **136**, 1612). Benzalanilin gibt mit Aceton N.α.α'-Triphenyl-γ-piperidon (Syst. No. 3187) (CH. MA., *Bl.* [3] **31**, 953); daneben entsteht [β-Anilino-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3694). Liefert mit Methyl-äthyl-keton Äthyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1873) (CH. MA., *Bl.* [3] **33**, 160). In analoger Weise erhält man mit anderen aliphatischen Ketonen der Formel $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot R$ Verbindungen der Formel $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot R$ (CH. MA., *Bl.* [3] **33**, 159, 396). Mit Acetophenon in alkoh. Lösung entsteht Phenyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (CH. MA., *Bl.* [3] **33**, 158). Beim Erwärmen mit Methyl-benzyl-keton wird die bei 174° schmelzende Form des Methyl-[β-anilino-α.β-diphenyl-äthyl]-ketons $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1873) erhalten (FRANCIS, LUDLAM, *Soc.* **81**, 957). Benzalanilin gibt mit Benzalaceton N.α.α'-Triphenyl-γ-piperidon (CH. MA., *Bl.* [3] **31**, 985). Verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) sowohl in Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. Piperidin oder Natriumäthylat, als auch ohne solche zu Phenyl-[β-anilino-α.β-diphenyl-äthyl]-keton (Syst. No. 1873), das in mehreren Formen [Keto-Enol-Desmotropie] erhalten werden kann (FRANCIS, *Soc.* **75**, 867; **77**, 1195). In ähnlicher Weise wurden Anlagerungsverbindungen in mehreren Formen erhalten bei der Reaktion von Benzalanilin mit Dibenzylketon (FR., *Soc.* **75**, 865; **77**, 1192), mit Acetylaceton (SCHIFF, *B.* **31**, 1392), mit Benzoylaceton (SCH., *B.* **31**, 1394). Benzalanilin verbindet sich mit Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in Petroläther oder Äther zum Lactam der

β-Anilino-α.α.β-triphenyl-propionsäure $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C—CO \\ C_6H_5\cdot CH\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 3191) (STAUDINGER, *B.* **40**, 1147; *A.* **358**, 95). — Beim Einleiten von HCN in geschmolzenes Benzalanilin (CECH, *B.* **11**, 248) oder bei der Einw. von wäßr. Blausäure auf Benzalanilin (CECH; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 157617; *C.* **1305** I, 316) in Alkohol (TIEMANN, PIEST, *B.* **15**, 2029) oder in Äther (v. MILLER, PLÖCHL, BRUHN, *B.* **31**, 2700) entsteht α-Anilino-phenylessigsäure-nitril $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1905). Durch Einw. von verd. alkoh. KCN-Lösung und Benzaldehyd auf Benzalanilin erhält man zwei stereoisomere α-Anilino-phenylessigsäure-benzalamide $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1905) und α-Oxy-α-benzalamino-β-anilino-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1916) (v. MI., PL., BR., *B.* **31**, 2700). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Benzalanilin in äther. Lösung entsteht ein unbeständiges krystallinisches Additionsprodukt, das beim Kochen mit Alkohol in Acetanilid, Benzaldehyd und HCl zerfällt; mit Benzoylchlorid erhält man ein noch unbeständigeres Produkt, welches, mit Alkohol erwärmt, Benzanilid, Benzaldehyd und HCl liefert (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *B.* **32**, 2277, 2278). Durch Addition von Thioessigsäure in einem Gemisch von Äther und Petroläther entsteht N-[α-Mercapto-benzyl]-acetanilid (?) $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(SH)\cdot C_6H_5$ (?) (S. 248) (EIBNER, *B.* **34**, 659). Benzalanilin liefert beim Erhitzen mit Malonsäure oder saurem malonsaurem Anilin (S. 118) im Wasserbade unter CO_2-Entwicklung Zimtsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2602). Verbindet sich mit Malonsäurediäthylester zu [α-Anilino-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1908) (SCHIFF, *B.* **31**, 607). Liefert mit der äquimolekularen Menge Brenztraubensäure in siedender alkoh. Lösung als Hauptprodukt 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) und deneben β-Phenylimino-N.α'-diphenyl-α-pyrrolidon $\begin{array}{l}H_2C——————C:N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—N(C_6H_5)—CO\end{array}$ (Syst. No. 3221) (v. G.-TH., *B.* **32**, 2276); letztere Verbindung entsteht als Hauptprodukt, wenn man Benzalanilin mit überschüssiger Brenztraubensäure verreiht oder wenn man die Reaktion in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ausführt (v. G.-TH., *M.* **20**, 482, 483; *B.* **32**, 2274); läßt man die Komponenten in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so entsteht neben β-Phenylimino-N.α'-diphenyl-α-pyrrolidon auch 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin (Syst. No. 3221) (v. G.-TH., *M.* **20**, 483; vgl. SCHIFF, GIGLI, *B.* **31**, 1310). Benzalanilin liefert beim Vermischen mit Acetessigsäureäthylester ein Gemisch, das wahrscheinlich zwei Formen [Keto- und Enolform] des β-Anilino-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure-äthylesters (Benzalanilinacetessigesters) (Syst. No. 1916) enthält (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 601; SCH., *B.* **31**, 207, 601; vgl. RABE, *B.* **35**, 3947; SCH., *B.* **35**, 4325; FRANCIS, *B.* **38**, 937; MORRELL, BELLARS, *Soc.* **83**, 1292; FR., TAYLOR, *Soc.* **35**, 998); bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat entsteht ein Gemisch der Ketoformen des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters („Benzalbisacetessigesters") (Bd. X, S. 1024) (MO., BE., *Soc.* **83**, 1296). Mit Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) liefert Benzalanilin sowohl in Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat als auch ohne Kondensationsmittel den β-Anilino-α-methyl-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure-äthylester (Syst. No. 1916) nur in einer Form (FR., TA., *Soc.* **85**, 999). Mit Lävulinsäure in alkoh. Lösung entsteht δ-[α-Anilino-benzyl]-lävulinsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1916) (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 397). Mit Oxalessigester erfolgt in alkoh. oder äther. Lösung Kondensation zu 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{array}{l}OC——————CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 3367) (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 602; SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **133**, 211; *A. ch.* [8] **12**, 50). 2 Mol. Benzalanilin vereinigen sich in Benzollösung mit 1 Mol. Acetondicarbonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 789) in Gegenwart von Piperidin oder ohne Kondensationsmittel zu α.α'-Bis-[α-anilino-benzyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 1918) (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 500; vgl. SCH., *B.* **31**, 1390). Läßt man in alkoh. Lösung 2 Mol.-Gew. Benzalanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäure-diäthylester einwirken, so entsteht N.α.α'-Triphenyl-γ-piperidon-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 3368) (CH. MA., *Bl.* [3] **33**, 499). — Benzalanilin liefert bei der Einw. einer Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin bei gewöhnlicher Temperatur 4-Amino-α-anilino-diphenylmethan $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 1787) (Höchster Farbw., D.R.P. 106497; *Frdl.* **5**, 87; *C.* **1300** I, 740). Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Benzalanilin mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 110—120°, so entsteht 4.4'-Diamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (ULLMANN, *J. pr.* [2] **38**, 247). Mit α-Naphthylamin in Eisessig-Lösung erfolgt Kondensation zu einer Verbindung $C_{46}H_{34}N_2$ (CH. MAYER, *C. r.* **138**, 1612). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzalanilin entstehen Benzaldehyd-phenylhydrazon (F: 156°) (Syst. No. 1958) und Anilin (BECKMANN, *B.* **23**, 3340; OTT, *M.* **23**, 338). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzalanilin in Äther erhält man [α-Phenäthyl]-anilin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1704), durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid

oder -jodid auf Benzalanilin in Äther Benzhydrylanilin $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1734); analoge Verbindungen erhält man mit anderen Alkyl- und Aryl-magnesiumhalogeniden (BUSCH, *B.* **37**, 2691; BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1761).

Bis-hydrochlorid des Benzalanilins $C_{13}H_{11}N + 2HCl$. B. Man versetzt die äther. Lösung von Benzalanilin mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Äther, solange sich noch ein Niederschlag bildet (MOORE, GALE, *Am. Soc.* **30**, 400, 402; vgl. O. FISCHER, *A.* **241**, 331). — Schwach gelblich; wird durch Wasser sofort zersetzt unter Bildung von Benzaldehyd und salzsaurem Anilin (M., G.).

Pikrat des Benzalanilins $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus den Komponenten in alkoh. Lösung (BETTI, SPERONI, *G.* **30** II, 309; CIUSA, *G.* **33** II, 97). — Goldgelbe Nadeln. F: 173° (B., SP.), 183° (C.).

N-Phenyl-isobenzaldoxim $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N\!\overset{}{<}\!\underset{O}{}\!\!>\!CH \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4194.

Dibromid des Benzalanilins $C_{13}H_{11}NBr_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Brom in CS_2 in eine Lösung von Benzalanilin in Benzol (HANTZSCH, *B.* **23**, 2774). — Gelb, anscheinend amorph. Schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 142°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Zersetzt sich allmählich an feuchter Luft unter Abspaltung von Benzaldehyd Wird von wäßr. Ammoniak oder alkoh. Natriumäthylatlösung in p-Brom-anilin und Benzaldehyd zerlegt.

[2-Chlor-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch von Anilin und 2-Chlor-benzaldehyd ³/₄ Stdn. lang (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 118). — Gelbes dickes Öl.

[4-Chlor-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. B. Beim Erhitzen von Anilin mit 4-Chlor-benzaldehyd auf ca. 100° (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 832; v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 263). — Weiße Krystalle (H., SCH.), etwas gelbliche Blättchen (aus Alkohol) (v. W., R.). F: 66° (H., SCH.), 62° (v. W., R.). Löslich in Äther, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol (v. W., R.).

[2.5-Dichlor-benzal]-anilin $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Anilin mit 2.5-Dichlor-benzaldehyd (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 70). — Blättchen (aus Alkohol). F: 71,5—72°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

[4-Jod-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}NI = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-benzaldehyd und Anilin bei 100° (WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3451) oder aus 4-Jod-benzaldehyd und Anilin in warmem Alkohol (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 75). — Blättchen (aus Alkohol). F: 93° (U., L.), 89—91° (W., B.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in der Kälte, unlöslich in Ligroin und Wasser (U., L.). — Gibt beim Einleiten von Chlor in Chloroform unter Kühlung ein gelbes Chlorid (W., B.). Liefert beim Erhitzen mit Kupfer auf 260° Diphenyl-dialdehyd-(4.4')-dianil $[C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4-]_2$ (S. 211) (U., L.).

[2-Nitro-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Erwärmen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Anilin im Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2609 Anm. 4). — Hellgelbe Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 69,5°; Kp_{15}: 220°; auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar (KN.). Bei der Belichtung der benzolischen Lösung in geschlossenem Gefäße entsteht [2-Nitroso-benzoesäure]-anilid (S. 267) (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2715); belichtet man die Lösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 Mol.-Gew. Anilin, so erhält man [2-Benzolazo-benzoesäure]-anilid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2139) (SACHS, SICHEL, *B.* **36**, 4376).

[3-Nitro-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Anilin (LAZORENKO, *J.* **1870**, 760; Ж. **3**, 213; *Z.* **1871**, 126, 287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61° (L.), 66° (SCHWALBE, *C.* **1903** I, 231). Löslich in 33,5 Tln. 90%igem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, leicht löslich in Essigsäure (L.). — Gibt mit Hydroxylamin 3-Nitro-benz-anti-aldoxim (OTT, *M.* **23**, 339). Bei der Einw. von Hydrazinen entstehen m-Nitro-benzaldehyd-hydrazone und Anilin (O.). Liefert mit Dibenzylketon bei 50—60° zwei Formen des Benzyl-[β-anilino-α-phenyl-β-(3-nitro-phenyl)-äthyl]-ketons $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (FRANCIS, *Soc.* **81**, 445).

[4-Nitro-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Anilin mit 4-Nitro-benzaldehyd im Wasserbade (O. FISCHER, *B.* **14**, 2525). — Gelbliche Plättchen (aus Äther). F: 93 (O. F.). — Wird von verd. Säuren leicht in seine Komponenten zerlegt (O. F.). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in alkoh. Lösung 4''-Nitro-4.4'-diamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (Höchster Farbw., D.R.P. 23874; *Frdl.* **1**, 62).

[4-Chlor-2-nitro-benzal]-anilin $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit Anilin (SACHS, SICHEL, B. **37**, 1865). — Gelblichweiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 93°. — Liefert bei vierwöchiger Belichtung in Toluol-Lösung [4-Chlor-2-nitroso-benzoesäure]-anilid (S. 267).

[6-Chlor-3-nitro-benzal]-anilin $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd und Anilin beim Kochen mit wenig Alkohol (COHN, BLAU, *M.* **25**, 369). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

[3.6-Dichlor-2-nitro-benzal]-anilin $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd mit Anilin in alkoh. Lösung (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 877; *A.* **296**, 77). — Gelbliche Nadeln. F: 102—103°.

[2.5-Dichlor-3 oder 4-nitro-benzal]-anilin $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-3 oder 4-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 263) mit Anilin in alkoh. Lösung (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 877; *A.* **296**, 79). — Gelbliche Tafeln. F: 113—114,5.°

[4-Brom-2-nitro-benzal]-anilin $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd und Anilin in alkoh. Lösung im Wasserbade (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1869). — Hellgelbe Nadeln. F: 105°.

[2.4-Dinitro-benzal]-anilin $C_{13}H_9O_4N_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd und Anilin im Wasserbade (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1233). Durch Oxydation von [2.4-Dinitro-benzyl]-anilin (Syst. No. 1702) mit $KMnO_4$ in Aceton unter Kühlung (SACHS, EVERDING, *B.* **35**, 1237). — Gelbe lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 133° (korr.) (SA., K.), 131—132° (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **35**, 1267; F., C., *M.* **23**, 557). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol (F., C., *M.* **23**, 557). — Liefert bei vierwöchiger Belichtung in Benzol-Lösung außer einer bei 289° schmelzenden Verbindung [4-Nitro-2-benzolazo-benzoesäure]-anilid (Syst. No. 2139) (SA., SICHEL, *B.* **36**, 4374).

[2.4.6-Trinitro-benzal]-anilin $C_{13}H_8O_6N_4 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd mit Anilin in alkoh. Lösung (SACHS, EVERDING, *B.* **36**, 961) oder auch ohne Lösungsmittel (S., KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2760) im Wasserbade. — Rotgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 162° (S., E.; S., K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (S., K.).

N-Phenyl-isobenzaldoxim $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N\underset{O}{<>}CH\cdot C_6H_5$ und im Benzalrest substituierte Derivate s. Syst. No. 4194.

[Methyl-phenyl-methylen]-anilin, Acetophenon-anil $C_{14}H_{13}N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Acetophenon-diäthylacetal mit Anilin (CLAISEN, *B.* **29**, 2932). — Krystalle. F: 41°; Kp: ca. 310° (CL.). — Läßt sich durch Einw. von $C_6H_5\cdot MgBr$ in Äther in α-Anilino-$\alpha.\alpha$-diphenyl-äthan $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1734) überführen (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **15** II, 560).

[3-Methyl-benzal]-anilin, m-Xylyliden-anilin, m-Toluylaldehyd-anil $C_{14}H_{13}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Mischen von m-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 296) mit Anilin (BORNEMANN, *B.* **17**, 1468). — Flüssig. Kp: 313—314°. Wird von kalten verd. Mineralsäuren (aber nicht von verd. organischen Säuren) in Anilin und m-Toluylaldehyd zerlegt.

[2-Nitro-3-methyl-benzal]-anilin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. F: 51,5° (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D.R.P. 113604; *Frdl.* **6**, 128; *C.* **1900** II, 751).

[6-Nitro-3-methyl-benzal]-anilin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. F: 79° (G., M. & C., D.R.P. 113604; *Frdl.* **6**, 128; *C.* **1900** II, 751).

[$\beta.\gamma$-Dichlor-γ-phenyl-propyliden]-anilin $C_{15}H_{13}NCl_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. Die Verbindung, der früher diese Formel zugeschrieben wurde, besitzt nicht diese Konstitution; vgl. den Artikel Dichlorid des Cinnamalanilins, S. 200.

[$\beta.\gamma$-Dibrom-γ-phenyl-propyliden]-anilin $C_{15}H_{13}NBr_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. Die Verbindung, der früher diese Formel zugeschrieben wurde, besitzt nicht diese Konstitution; vgl. den Artikel Dibromid des Cinnamalanilins, S. 200.

[4-Äthyl-benzal]-anilin $C_{15}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Äthyl-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 706) mit Anilin (FOURNIER, *C. r.* **136**, 558). — F: 2—3°. Kp_{20}: 208—210°.

[2.4-Dimethyl-benzal]-anilin $C_{15}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 310) mit Anilin im Wasserbade (HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 602; vgl. FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 467). — Tafeln (aus nicht zu verd. Alkohol). F: 51° (H., C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (H., C.). Wird durch stark verd. Alkohol leicht in Anilin und 2.4-Dimethyl-benzaldehyd zersetzt (H., C.).

[2.5-Dimethyl-benzal]-anilin $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 706) mit Anilin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 941). — Krystalle. F: 44°. Kp_{10}: 197° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, auch in Ligroin.

Cuminal-anilin, Cuminol-anil $C_{16}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminol (Bd. VII, S. 318) mit Anilin im Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2615 Anm.). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 206—207°.

N-Phenyl-isocuminaldoxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N \overset{}{<_O>} CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ s. Syst. No. 4194.

[2.4.6-Trimethyl-benzal]-anilin $C_{16}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 713) durch Erhitzen mit Anilin (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 157; *Bl.* [3] **17**, 372). — Krystalle. F: 48—49° (B.), 56° (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 831). Kp_{10}: 202° (korr.) (B.).

[2.4.5-Trimethyl-benzal]-anilin $C_{16}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 714) mit Anilin (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 156; *Bl.* [3] **17**, 370). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 62°. Kp_{10}: 206° (korr.). Sehr leicht löslich in Ligroin, Äther, Benzol und CS_2, weniger in Methylalkohol.

Cinnamal-anilin, Zimtaldehyd-anil $C_{15}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Zimtaldehyd mit Anilin (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 1665; PEINE, *B.* **17**, 2117). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 109° (D., v. M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther und in heißem Alkohol (D., v. M.). — Wird durch Kochen mit Wasser zum Teil zersetzt (D., v. M.). Löst sich unzersetzt in konz. Säuren bei gewöhnlicher Temperatur (P.). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—220° 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (P.).

$C_{15}H_{13}N + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 149° (P.). — $2C_{15}H_{13}N + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. F: 157° (P.). — Pikrat $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 139° zu einer roten Flüssigkeit; fast unlöslich in Alkohol, Äther und kaltem Chloroform, schwer löslich in warmem Chloroform (CIUSA, *G.* **36** II, 98). — $2C_{15}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (P.).

Dichlorid des Cinnamal-anilins $C_{15}H_{13}NCl_2$. Zur Konstitution vgl. JAMES, JUDD, *Soc.* **105** [1914], 1428. *B.* Aus Cinnamal-anilin (s. o.) in CS_2 durch eine Lösung von Chlor in CS_2 (STAUDINGER, *A.* **356**, 101). — Gelber Niederschlag. F: 154° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Aceton (ST.).

Dibromid des Cinnamal-anilins $C_{15}H_{13}NBr_2$. Zur Konstitution vgl. JAMES, JUDD, *Soc.* **105** [1914], 1428. *B.* Aus Cinnamal-anilin und Brom in Äther (SCHIFF, *A.* **239**, 384). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 175°.

N-Phenyl-isozimtaldoxim $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N \overset{}{<_O>} CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4195.

Cinnamalanilin-chlormethylat $C_{16}H_{16}NCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(Cl):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Tl. Zimtaldehyd, 2 Tln. Methylanilin und 5 Tln. konz. Salzsäure (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 133 Anm.). — Unbeständig. — Quecksilberdoppelsalz. Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 167—169°. — $2C_{16}H_{16}NCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

[4-Nitro-cinnamal]-anilin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-zimtaldehyd mit Anilin in absol. Alkohol im Wasserbade (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 349). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 132—133°.

[3-Nitro-α-methyl-cinnamal]-dianilin $C_{22}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Stehen von 3-Nitro-α-methyl-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 369) mit Anilin (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 531). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

Hydrinden-aldehyd-(5)-anil $C_{16}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N:CH-C_6H_3<^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$. *B.* Aus Hydrinden-aldehyd-(5) (Bd. VII, S. 372) und Anilin (GATTERMANN, *A.* **347**, 386). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 85°.

Truxon-anil $(C_{15}H_{11}N)_x = (C_6H_5 \cdot N:C_9H_6)_x$ s. Bd. IX, S. 954.

α-Naphthaldehyd-anil $C_{17}H_{13}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthaldehyd (Bd. VII, S. 400) und Anilin in alkoh. Lösung (BRANDIS, *B.* **22**, 2149). Beim Kochen von α-Naphthylglyoxylsäure (Bd. X, S. 745) mit Anilin (ROUSSET, *Bl.* [3] 17, 303). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 71° (BR.).

β-Naphthaldehyd-anil $C_{17}H_{13}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthaldehyd (Bd. VII, S. 401) mit Anilin (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 276). — Hellgelbgrüne Nadeln. F: 113°.

[Diphenyl-methylen]-anilin, Benzophenon-anil $C_{19}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) in 4 Mol.-Gew. trocknes Anilin unter Kühlung (PAULY, *A.* **187**, 199). Beim Zutropfen von Anilin zu auf 240—250° erhitztem Benzophenon (GRAEBE, *B.* **32**, 1680). Bei 18—20-stündigem Kochen von 3,5 Tln. Benzophenon, 7 Tln. trocknem Anilin und 1 Tl. geschmolzenem Natriumsulfat (NÄGELI, *Bl.* [3] **21**, 785). Beim Erhitzen von α.α-Dimethoxy-diphenylmethan (Bd. VII, S. 415) mit 3 Tln. Anilin auf 180° (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1212). Durch Eintragen von N-Phenylbenziminomethyläther (S. 271) in eine 100° heiße Toluollösung von Phenylmagnesiumbromid (MARQUIS, *C. r.* **142**, 712). — *Darst.* Man versetzt 10 g Benzophenon und 10 g Anilin bei 160° innerhalb 1/2 Stde. mit 1—2 g frisch zerriebenem wasserfreiem $ZnCl_2$ und kocht die Schmelze nach dem Erkalten mit wenig Benzol oder Äther einige Minuten aus; aus der Lösung krystallisiert Benzophenon-anil (REDDELIEN, *B.* **42**, 4760). — Gelbe Tafeln (aus Äther), Blättchen (aus absol. Alkohol). Rhombisch (SAUER, *A.* **187**, 200). F: 109° (PAU.), 112—113° (v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* **25**, 2056), 113—113,5° (MACK.), 116° (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 991), 117° (RED.). Kp: 356—358° (N.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in warmem Alkohol oder Äther und in Benzol, CS_2 und Anilin (PAU.). — Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, wird aber durch verd. Säuren schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen in Anilin und Benzophenon gespalten (PAU.). Verbindet sich mit Methyljodid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° zu Benzophenonanil-jodmethylat (s. u.) (GR., *B.* **35**, 2617). Gibt mit wasserfreier Blausäure α-Anilino-diphenylessigsäurenitril $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CN$ (Syst. No. 1907) (v. MI., PL., RO.). Liefert mit Phenylhydrazin Benzophenonphenylhydrazon (Syst. No. 1962) und Anilin (OTT, *M.* **26**, 347).

$C_{19}H_{15}N + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung des Benzophenonanils oder beim Schütteln des letzteren in Benzol-Lösung mit 15—18%iger Salzsäure (GR., *B.* **35**, 2616). Schwach gelb. F: 190°. Die Lösungen in Alkohol und Chloroform sind stark gefärbt. Wird durch Alkalien sowie durch Na_2CO_3 unter Rückbildung von Benzophenonanil zersetzt. — $C_{19}H_{15}N + HCl + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Benzophenonanil in konz. Salzsäure (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 992; GR., *B.* **35**, 2616). Farblose Krystalle. In Chloroform mit gelber Farbe löslich (GR.). Zerfällt beim Erwärmen auf 90—100° in Benzophenon und salzsaures Anilin; bei raschem Erhitzen wird es dagegen großenteils in das wasserfreie Salz verwandelt und zeigt dann dessen Schmelzpunkt 190° (GR.). Wird durch Wasser sofort in Anilin und Benzophenon zerlegt (D., Z.). — $C_{19}H_{15}N + HI$. Gelbe Krystalle. F: 185° (Zers.) (GR., *B.* **35**, 2617).

[Phenyl-(2-chlor-phenyl)-methylen]-anilin, [2-Chlor-benzophenon]-anil $C_{19}H_{14}NCl = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen gleicher Teile 2-Chlorbenzophenon (Bd. VII, S. 419) und Anilin auf 200° (GRAEBE, KELLER, *B.* **32**, 1687). — Hellgelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 128°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ mit gelber Farbe.

Benzophenonanil-jodmethylat $C_{20}H_{18}NI = C_6H_5\cdot N(CH_3)(I):C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Gefäß im Wasserbade (GRAEBE, *B.* **35**, 2617). — Gelbe Krystalle. F: 202°. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien oder Carbonaten in Methylanilin und Benzophenon zerlegt.

[4-Phenyl-benzal]-anilin, p-Phenyl-benzaldehyd-anil $C_{19}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. Farblose Blätter (aus Alkohol). F: 150—151° (GATTERMANN, *A.* **347**, 382).

[Phenyl-o-tolyl-methylen]-anilin, Phenyl-o-tolyl-keton-anil $C_{20}H_{17}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Phenyl-o-tolyl-keton (Bd. VII, S. 439) mit 3 Tln. Anilin auf 200° (GRAEBE, KELLER, *B.* **32**, 1687). — Hellgelbe Säulen (aus Alkohol). F: 104,5°.

Anthron-anil bezw. **9-Anilino-anthracen, Phenyl-mesoanthramin** $C_{20}H_{15}N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)}{CH_2}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_5)}{CH}\right\}C_6H_4$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Anthranol (Bd. VII, S. 473) mit überschüssigem Anilin (PADOVA, *C. r.* **149**, 218; *A. ch.* [8] **19**, 420). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Toluol oder Xylol), die bei 191° sintern und bei 197—198° schmelzen. Schmilzt, aus Eisessig krystallisiert, bei 203°. Die Lösungen fluorescieren grün.

[Fluorenyl-(9)-methylen]-anilin bezw. **9-Anilinomethylen-fluoren** $C_{20}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 9-Formyl-fluoren (Bd. VII, S. 477) mit Anilin in alkoh. Lösung (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **42**, 788). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

[α.γ-Diphenyl-β-butyliden]-anilin, Dypnon-anil $C_{22}H_{19}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. Diese Konstitution wurde früher für die auf S. 133 behandelte Verbindung $C_{22}H_{19}N$ unbekannter Konstitution in Betracht gezogen.

p-Chinon-diphenylmethid-anil, Fuchson-anil, Anhydro-[4-anilino-triphenylcarbinol] $C_{25}H_{19}N = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>C:C(C_6H_5)_2$ s. Syst. No. 1865.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxo-Verbindungen.

Anil der Acetaldehyddisulfonsäure $C_8H_9O_6NS_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Anilin auf das Salz $(KO_3S)_2CH\cdot CHO + H_2O$ (Bd. I, S. 761) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 10). — Kaliumsalz $K_2C_8H_7O_6NS_2 + 2H_2O = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(SO_3K)_2 + 2H_2O$. Krystalle.

N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N\underset{O}{<>}CH\cdot HC\underset{O}{<>}N\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4620.

α-Phenylimino-propionaldoxim, Isonitrosoacetonanil $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Auflösen von Isonitrosoaceton (Bd. I, S. 763) in Anilin, das mit dem gleichen Vol. Alkohol verdünnt ist (HOLLEMAN, *R.* **10**, 223). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien.

Malondialdehyd-dianil bezw. **β-Anilino-acrolein-anil** $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen des Propiolaldehyd-anilins (S. 193) mit einer wäßr.-alkoh. Lösung von salzsaurem Anilin (CLAISEN, *B.* **36**, 3667). Beim Kochen der wäßr.-alkoh. Lösung von Propiolaldehyd-diäthylacetal (Bd. 1, S. 750) mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (C.). — Gelbe Täfelchen. F: 115°. — Das Hydrochlorid gibt beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin Isoxazol. — Hydrochlorid. Gelbbraune Nadeln. — Sulfat. Schwer löslich in Wasser.

α-Chlor-β-phenylimino-propionaldehyd, Chlormalondialdehyd-monoanil bezw. **α-Chlor-β-anilino-acrolein** $C_9H_8ONCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CHCl\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CCl\cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen des salzsauren Chlormalondialdehyd-dianils in viel siedendes Wasser (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4642). Aus Chlormalondialdehyd (Bd. I, S. 765) und salzsaurem Anilin in kalter wäßr. Lösung (D., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Äther und Benzol, ziemlich in Essigester; löslich in Alkalien. Wird durch Alkalien oder Säuren in Anilin und Chlormalondialdehyd gespalten. Gibt mit salzsaurem Anilin das salzsaure Chlormalondialdehyd-dianil, mit Phenylhydrazin in Eisessig 4-Chlor-1-phenyl-pyrazol.

Chlormalondialdehyd-dianil bezw. **α-Chlor-β-anilino-acrolein-anil** $C_{15}H_{13}N_2Cl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CHCl\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CCl:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Anilin oder salzsaurem Anilin und Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727) in siedendem Alkohol (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4641). Das Hydrochlorid entsteht ferner aus Chlormalonaldehyd-monoanil durch salzsaures Anilin in heißer wäßr. oder besser alkoh. Lösung (D., P.). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 179° (Zers.). Löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Essigsäure unter Bildung des Acetats. — Wird durch Wasser in Chlormalondialdehyd-monoanil übergeführt. Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig 4-Chlor-1-phenyl-pyrazol. — $C_{15}H_{13}N_2Cl + HCl + C_2H_6O$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Gibt den Alkohol bei etwa 100° ab. F: 228° (Zers.).

α-**Brom-*β*-phenylimino-propionaldehyd, Brommalondialdehyd-monoanil** bezw. *α*-**Brom-*β*-anilino-acrolein** $C_9H_8ONBr = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHBr \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CBr \cdot CHO$. *B.* Aus Brommalondialdehyd (Bd. I, S. 766) und salzsaurem Anilin in kalter wäßr. Lösung (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4646). Aus Brommalondialdehyd-dianil durch Kochen mit Wasser (D., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Wasser. — Wird von konz. Säuren, besser von Alkalien in Anilin und Brommalondialdehyd gespalten. Gibt mit Phenylhydrazin 4-Brom-1-phenyl-pyrazol.

Brommalondialdehyd-dianil bezw. *α*-**Brom-*β*-anilino-acrolein-anil** $C_{15}H_{13}N_2Br = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHBr \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CBr:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Anilin und Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) in siedendem Alkohol (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4645). Man erhitzt das Anil der Mucoanilinobromsäure $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CBr:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1653) auf 80° (SIMONIS, *B.* **34**, 514). Man versetzt eine gekühlte Lösung von *α.β*-Dibrom-acrylsäure (Bd. II, S. 404) mit Anilin (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3308; vgl. SIMONIS, *B.* **34**, 514). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzungspunkt: 144—146° (S.); F: 145° (M., K.). Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Säuren (M., K.). — Liefert beim Kochen mit Wasser Brommalondialdehyd-monoanil (D., P.). Gibt mit Phenylhydrazin in Eisessig 4-Brom-1-phenyl-pyrazol (D., P.). — $C_{15}H_{13}N_2Br + HBr + C_2H_6O$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (Zers.) (D., P.).

α-**Nitro-*β*-phenylimino-propionaldehyd, Nitromalondialdehyd-monoanil** bezw. *α*-**Nitro-*β*-anilino-acrolein** $C_9H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus salzsaurem Anilin und dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds (Bd. I, S. 766) in Wasser (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 99). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol.

Nitromalondialdehyd-dianil bezw. *α*-**Nitro-*β*-anilino-acrolein-anil** $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C(NO_2):CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds in Wasser oder verd. Alkohol durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Anilin (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 100). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93—94°. In Alkohol und Äther leichter löslich als das Monanil. Wird durch Säuren in das Monanil verwandelt.

α-**Nitro-*β*-phenylimino-propionaldoxim, Nitromalondialdehyd-anil-oxim** bezw. *α*-**Nitro-*β*-anilino-acrolein-oxim** $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyddioxims (Bd. I, S. 766) durch salzsaures Anilin, oder aus Nitromalondialdehydmonoanil und Hydroxylamin (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 108). — Gelbe Krystalle. F: 162°. Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Natronlauge. Wird durch Säuren unverändert gefällt.

α-**Nitro-*β*-phenylimino-propionaldoximacetat, Nitromalondialdehyd-anil-oximacetat** bezw. *α*-**Nitro-*β*-anilino-acrolein-oximacetat** $C_{11}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(NO_2) \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Nitromalondialdehyd-anil-oxim und Essigsäureanhydrid (HILL, HALE, *Am.* **29**, 269). Aus dem Natriumsalz des Nitromalondialdoxim-diacetats (Bd. II, S. 186) und salzsaurem Anilin (HILL, HALE). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig oder CS_2). F: 115—116° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Ligroin; unlöslich in Wasser. — Wird durch siedendes Wasser langsam zersetzt. Wird durch verd. Natronlauge leicht gespalten.

Diacetyl-dianil $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei zweistündigem Erwärmen von Diacetyl (Bd. I, S. 769) mit Anilin und Alkohol (v. PECHMANN, *B.* **21**, 1415). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 139°. Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Ligroin. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Säuren leicht in Anilin und Diacetyl zerlegt.

1.1.4.5.5-Pentachlor-2-phenylimino-pentanon-(3), 1.1.4.5.5-Pentachlor-pentandion-(2.3)-anil-(3) bezw. **1.1.2.5.5-Pentachlor-2-anilino-penten-(2)-on-(4)** $C_{11}H_8ONCl_5 = C_6H_5 \cdot N:C(CO \cdot CHCl_2) \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CO \cdot CHCl_2):CCl \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Tl. 1.1.2.3.5.5-Hexachlor-penten-(2)-on-(4) (Bd. I, S. 732) in 2 Tln. Eisessig mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, FUCHS, *B.* **25**, 2693). Entsteht ebenso aus der 2.2.3.4.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) (Z., F.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Benzin, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.1.1.4.5.5-Hexachlor-2-phenylimino-pentanon-(3), 1.1.1.4.5.5-Hexachlor-pentandion-(2.3)-anil-(3) bezw. **1.1.2.5.5.5-Hexachlor-2-anilino-penten-(2)-on-(4)** $C_{11}H_7ONCl_6 = C_6H_5 \cdot N:C(CO \cdot CCl_3) \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CO \cdot CCl_3):CCl \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von 1.1.2.3.5.5.5-Heptachlor-penten-(2)-on-(4)

(Bd. I, S. 732) oder der 2.2.3.4.6.6.6-Heptachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) mit viel Anilin (ZINCKE, FUCHS, *B.* **25**, 2696). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzin, leichter in Äther, Benzol, Eisessig.

2-Phenylimino-pentanon-(4), Acetylaceton-monoanil bezw. 2-Anilino-penten-(2)-on-(4) $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylaceton (Bd. I, S. 777) mit Anilin (A. COMBES, *Bl.* [2] **49**, 89; vgl. KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1325). — Blätter (aus Ligroin). F: 51—53°. Kp_{715}: 279—281° (K., M.); Kp: 285—286° (A. C.). — Gibt beim Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 2.4-Dimethyl-chinolin (Syst. No. 3080) (A. C.; K., M.).

Glutacondialdehyd-dianil bezw. 1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **330**, 367. — *B.* Man kocht 1 g Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil] $C_{11}H_9O_5N_3$ (Syst. No. 1671) mit 4 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Salzsäure, bis die rote Lösung auf Zusatz von Wasser gelbes 2.4-Dinitro-anilin abscheidet, läßt dann erkalten, fügt 15 ccm Wasser hinzu, filtriert vom Dinitroanilin ab, wäscht mit 5 ccm Wasser nach und gibt zum Filtrat 3 ccm Anilin; es scheidet sich dann das Hydrochlorid $C_{17}H_{16}N_2 + HCl$ bald ab (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 309; vgl. *Z.*, *A.* **330**, 367). Entsteht auch, wenn man Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil] direkt mit Anilin reagieren läßt (Z., *A.* **330**, 368, 369; Z., H., M., *A.* **333**, 309, 313). Das Hydrochlorid wird ferner durch Erwärmen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid mit Anilin und Alkohol auf dem Wasserbade erhalten (Z., *A.* **333**, 368, 369; Z., H., M., *A.* **333**, 314). Auf analogem Wege entsteht aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumbromid das Hydrobromid (Z., H., M., *A.* **333**, 317). Das Hydrobromid wird auch aus Anilin, Pyridin und Bromcyan in Äther erhalten (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 123; **70**, 20, 23, 52; D. R. P. 155782; *C.* **1904** II, 1557; *Z.*, *A.* **333**, 340). Man erhält die freie Base aus dem Hydrochlorid in Aceton oder Methylalkohol durch vorsichtiges Hinzufügen von verd. Natronlauge (Z., H., M., *A.* **333**, 318). — Gelbe wasserhaltige Blättchen. F: 85—86° (Zers.); färbt sich beim Aufbewahren dunkler unter Zersetzung; leicht löslich in Aceton, Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig löslich in Benzol, Ligroin (Z., H., M., *A.* **333**, 318).

$C_{17}H_{16}N_2 + HCl$. Zur Frage der Konstitution vgl. ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 108; KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 22, 53; KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 353; SHIMIDZU, *C.* **1927** II, 258. Rote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 141—142°; gibt im luftverdünnten Raume bei 40—50° Wasser oder Methylalkohol ab, wird dunkelviolett und schmilzt dann höher; auch durch längere Behandlung mit Aceton läßt sich die Umwandlung in die violette Form bewirken; man erhält flächenreiche Krystalle, die in auffallendem Lichte dunkelviolett, in durchfallendem dunkelrot erscheinen; werden die violetten Krystalle mit Methylalkohol übergossen, so werden sie wieder rot (Z., H., M., *A.* **333**, 316). Zersetzt sich leicht in Anilin und N-Phenyl-pyridiniumchlorid (Z., *A.* **330**, 368, 370; Z., H., M., *A.* **333**, 316). Bei der Einw. von Brom in methylalkoholischer Lösung entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin und N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-pyridiniumperbromid (Z., *A.* **330**, 370; Z., H., M., *A.* **333**, 336). — $C_{17}H_{16}N_2 + HBr$. Rote Nadeln (aus Methylalkohol), die im Vakuum violett werden; aus Eisessig krystallisieren lange tiefrote Nadeln, die sich in der Eisessig-Lösung langsam in stahlblaue monokline (?) Krystalle verwandeln; beim Übergießen mit Methylalkohol werden diese wieder rot; F: 167° (Z., H., M., *A.* **333**, 317). Krystallisiert aus Eisessig in violettroten Nadeln vom Schmelzpunkt 162°, die sich beim Stehen mit Eisessig in rubinrote blauschimmernde Würfel umwandeln (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 123; D.R.P 155782; *C.* **1904** II, 1557). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser, Äther (K.). Das Hydrobromid scheint noch in einer tautomeren Modifikation — blutrote goldglänzende Nadeln, F: 162° — zu existieren (K.). Erhitzt man das Hydrobromid auf 190—200°, so wird Anilin abgespalten (K.). Bei der Einw. von konz. Salzsäure bei 160° entstehen Anilin und N-Phenyl-pyridiniumchlorid (K.). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entstehen 2.4.6-Tribrom-anilin und N-Phenyl-pyridiniumbromid (K.). — $C_{17}H_{16}N_2 + HI + I_2$. Blaugraue Nadeln. F: 163° (Z., H., M., *A.* **333**, 317). — $2C_{17}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraunes krystallinisches Pulver. F: 179—180° (Schwarzfärbung) (Z., H., M., *A.* **333**, 317).

Glutacondialdehyd-anil-oxim bezw. 1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-oxim $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen der methylalkoholischen Lösung des Hydrochlorids des Glutacondialdehyd-dianils (s. o.) mit der wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 140). — Gelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 146° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. Schwer löslich in verd. Alkali. Löslich in konz. Salzsäure mit dunkelroter Farbe. — Bildet mit Anilin in Gegenwart von Salzsäure das Hydrochlorid des Glutacondialdehyd-dianils zurück.

Chlorglutacondialdehyd-dianil bezw. 2-Chlor-1-anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil $C_{17}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CHCl \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CCl:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin in verd. Essigsäure mit dem Natriumsalz des Chlorglutacondialdehyds (Bd. 1, S. 803); man fällt durch HCl das Hydrochlorid (Ince, *B.* **23**, 1479; Dieckmann, *B.* **38**, 1651; Zincke, *A.* **339**, 194, 197). Das Hydrochlorid entsteht, wenn man das Natriumsalz der 4-Chlor-cyclopentandion-(2.3)-carbonsäure-(1)(?) (Bd. X, S. 792) in verd. Salzsäure löst und Anilin hinzufügt (Z.). Salze des Chlorglutacondialdehyd-dianils werden in nicht ganz glatter Reaktion aus 3-Chlor-pyridin, Bromcyan und Anilin bezw. salzsaurem Anilin in äther. Lösung erhalten (D.). Man erhält die freie Base aus dem Hydrochlorid in Alkohol durch Ammoniak (Z.). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Äther) (I.); orangerote Nadeln mit bläulichem Schimmer (Z.). F: 129° (Zers.) (I.), 128—129° (Z.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Wasser (I.). — $C_{17}H_{15}N_2Cl + HCl + H_2O$. Blutrote Nädelchen oder Blättchen; schmilzt unter Zersetzung bei 142°; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig (I.). Geht beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure oder mit Anilin in 3-Chlor-pyridinchlorphenylat über (D.; Z.).

Chlorglutacondialdehyd-anil-oxim bezw. 2-Chlor-1-anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-oxim $C_{11}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CHCl \cdot CH:N \cdot OH$ oder $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHCl \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Chlorglutacondialdehyd-dianil (s. o.) und Hydroxylamin beim Erwärmen in methylalkoholischer wäßriger Lösung in Gegenwart von Soda (Zincke, *A.* **339**, 198). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Gibt mit Anilin Chlorglutacondialdehyd-dianil zurück.

Cyclopentandion-(1.2)-monoanil $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N:C\!<\!\begin{matrix}CO \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Anilin auf die wäßr.-alkoh. Lösung von Cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) in Gegenwart von Essigsäure (Dieckmann, *B.* **30**, 1472). — F: 112—113°; sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther; wird von konz. Schwefelsäure zersetzt (D., *B.* **35**, 3211).

2.4.4.5.5- oder 2.2.4.4.5-Pentachlor-cyclopentandion-(1.3)-anil-(1) $C_{11}H_6ONCl_5 = C_6H_5 \cdot N:C\!<\!\begin{matrix}CCl_2 \cdot CCl_2\\ CHCl \cdot CO\end{matrix}$ oder $C_6H_5 \cdot N:C\!<\!\begin{matrix}CHCl \cdot CCl_2\\ CCl_2 \cdot CO\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung des niedrigschmelzenden Hexachlorcyclopentenons (Bd. VII, S. 49) mit Anilin (Zincke, Küster, *B.* **21**, 2728; K., *Ph. Ch.* **18**, 164). — Nadeln und Blätter. F: 194—196° (Z., K.).

Anilinderivat $C_{12}H_9ONCl_4$ aus flüssigem (α-)eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) (Bd. VII, S. 53) s. S. 133.

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Dimethyldihydroresorcin-monoanil $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:C\!<\!\begin{matrix}CH_2 \text{———} CO\\ CH_2 \cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\!>\!CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) und Anilin in alkoh. Lösung (Gittel, *C.* **1906** I, 34; Haas, *Soc.* **89**, 202). — Platten (aus Eisessig oder Benzol); F: 180° (H.), 181° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform (H.; G.), Eisessig (G.), schwer in Aceton, Äther, Petroläther (G.), unlöslich in kaltem Äther (H.). Löslich in Salzsäure, unlöslich in Kalilauge (G.). Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung (H.). — Liefert kein Semicarbazon (H.). Mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat $(CH_3)_2C_6H_6O \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 1873) (H.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Chlorzink Dimethyldihydroresorcin-dianil (s. u.) (H.). — $C_{14}H_{17}ON + HCl$. Nadeln (mit Alkohol + Äther). F: 184—186° (Zers.) (H.); sintert bei 205°; F: 214—217° (G.).

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-dianil, Dimethyldihydroresorcin-dianil $C_{20}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C\!<\!\begin{matrix}CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} C(CH_3)_2\end{matrix}\!>\!CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 58) und Anilin in Benzol beim Erhitzen (Haas, *Soc.* **89**, 203). Aus Dimethyldihydroresorcin-monoanil (s. o.) beim Erhitzen mit Anilin und Chlorzink auf 200—220° (H.). — Hellgelbe Platten (aus verd. Alkohol). F: 193—195°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{22}N_2 + HCl$. Krystallisiert aus Ameisensäure mit 1 Mol. Ameisensäure in Nadeln, die allmählich die Ameisensäure verlieren und in rhombenförmige Tafeln übergehen. — $2C_{20}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Wasser.

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von Baumgarten, *B.* **58**, 2018.

4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Bromdimethyldihydroresorcin-monoanil $C_{14}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot N:C<\substack{CHBr—CO\\CH_2\cdot C(CH_3)_2}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. B. Aus Bromdimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 562) und Anilin im Wasserbade (VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* **322**, 252). — Blättchen (aus Eisessig). F: 159—160°. Unlöslich in Sodalösung und Alkalilauge.

4-Methyl-1-phenyliminomethyl-cyclohexanon-(2) bezw. 4-Methyl-1-anilinomethylen-cyclohexanon-(2) $C_{14}H_{17}ON$ =
$C_6H_5\cdot N:CH\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. B. Aus Oxymethylen-methylcyclohexanon (Bd. VII, S. 563) und Anilin (Höchster Farbw., D.R.P. 119862; *C.* **1901** I, 1024). — Gelbe Krystalle. F: 170—171°. — Gibt mit Natrium und Alkohol [2-Oxy-4-methyl-hexahydrobenzyl]-anilin (Syst. No. 1823).

1.1.5-Trimethyl-2-phenyliminomethyl-cyclohexanon-(3) bezw. 1.1.5-Trimethyl-2-anilinomethylen-cyclohexanon-(3), Anilinomethylen-dihydroisophoron $C_{16}H_{21}ON$ =
$C_6H_5\cdot N:CH\cdot HC<\substack{C(CH_3)_2\cdot CH_2\\CO——CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C<\substack{C(CH_3)_2\cdot CH_2\\CO——CH_2}>CH\cdot CH_3$.
B. Man versetzt die Lösung von Oxymethylen-dihydroisophoron (Bd. VII, S. 568) in Methylalkohol mit einer Lösung von Anilin in 30%iger Essigsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 119862; *C.* **1901** I, 1024). — Gelbe Krystallmasse. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Mit Natrium und Alkohol entsteht [6-Oxy-2.2.4-trimethyl-hexahydrobenzyl]-anilin (Syst. No. 1823).

2-Phenylimino-d-campher, [d-Campher]-chinon-anil-(3) $C_{16}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Campherchinon (Bd. VII, S. 581) und Anilin bei 90—100° in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* **95**, 949). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 109°. Leicht löslich in kalten organischen Flüssigkeiten außer Petroläther. $[\alpha]_D$: +726° (0,5050 g in 100 ccm Chloroform). — Wird durch HCl schnell hydrolysiert. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht 3-Anilino-campher (Syst. No. 1873).

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:N·C6H5
```

3-Phenyliminomethyl-d-campher bezw. 3-Anilinomethylen-d-campher, „Phenylcamphoformenamin" $C_{17}H_{21}ON$ =

```
H2C—C(CH3)—CO                        H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |            bezw.      |   C(CH3)2
H2C—CH———CH·CH:N·C6H5               H2C—CH———C:CH·NH·C6H5
```

B. Beim Vermischen einer konz. Lösung von 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) in Methylalkohol mit 1 Mol.-Gew. Anilin, gelöst in 30%iger Essigsäure (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 357). Man erhitzt 13,2 g Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) mit 6 g Anilin 30 Minuten auf 130° (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **21**, 248). — Prismen (aus Methylalkohol), Platten oder Nadeln (aus Essigester und Petroläther oder Alkohol). F: 167—170° (B., C., S.; POPE, READ, *Soc.* **95**, 177), 166° (J. B. T., A. T.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin (B., C., S.). Zeigt Mutarotation in Benzol, Anfangswert $[\alpha]_D$: +309,4°, Endwert $[\alpha]_D$: +273,1° (0,1018 g in 20 ccm Lösung) (P., R.). $[\alpha]_D$: +369° (in Alkohol) (HALLER, *C. r.* **136**, 1223). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 3-Anilinomethyl-borneol (Syst. No. 1824) (Höchster Farbw., D.R.P. 119862; *C.* **1901** I, 1024). — $2C_{17}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol); schwer löslich in Wasser (J. B. T., A. T.).

Chinon-monoanil $C_{12}H_9ON = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Bei der Oxydation von Anilin in kalter wäßr.-alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (WILLSTÄTTER, MOORE, B. **40**, 2665; vgl. CARO, Verhandlungen der Gesellschaft dentscher Naturforscher und Ärzte, Bd. **88**, Tl. II, Abt. 1 [Leipzig 1896], S. 119), neben Azobenzol (CARO) und Chinon-imid-anil (S. 207) (CARO; W., M., B. **40**, 2665). Durch Eintragen von 2 Mol.-Gew. gelbem Quecksilberoxyd in eine Benzollösung von 4-Oxy-diphenylamin (Syst. No. 1846) und folgendes ½-stdg. Kochen (E. BANDROWSKI, *M.* **9**, 134). Neben Chinon-imid-anil durch Oxydation von 4-Amino-diphenylamin mit Bleidioxyd (W., M., B. **40**, 2665, 2674). Aus Chinon-imid-anil bei der Einw. von Wasser (W., M., *B.* **40**, 2676). — Rote Krystalle (aus Ligroin oder Hexan). F: 100—101° (W., M., B. **40**, 2676), 97° (E. B., *M.* **9**, 135). Leicht löslich in Alkohol, Äther,

Chloroform, Benzol, viel weniger in Ligroin (E. B., *M.* **9**, 135). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur etwa 1 Mol. Chinon, mit PbO_2 und H_2SO_4 entstehen 2 Mol. Chinon (WILLSTÄTTER, DOROGI, *B.* **42**, 2155, 2166). Wird beim Kochen mit Säuren unter Bildung von Chinon zersetzt (E. B., *M.* **9**, 135). Bei der Einw. von Anilin entstehen 2.5-Dianilino-chinon-monoanil (Syst. No. 1874) und 4-Oxy-diphenylamin (E. B., *M.* **9**, 475).

Chinon-imid-anil $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C_6H_4:NH$. *B.* Bei der Oxydation von Anilin mit $KMnO_4$ (durch weitere Einw. des Oxydationsmittels auf zunächst entstandenes 4-Amino-diphenylamin) (CARO, Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Bd. **68**, Tl. II, Abt. 1 [Leipzig 1896], S. 119; vgl. BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **31**, 1526; WILLSTÄTTER, MOORE, *B.* **40**, 2665). Aus 4-Amino-diphenylamin in getrockneter äther. Lösung mit Ag_2O in Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat (W., M., *B.* **40**, 2672). Aus 4-Amino-diphenylamin in wäßr. Suspension durch PbO_2 (CARO; W., M.), neben Chinonmonoanil (W., M.). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin vom Siedepunkt 60—70° oder besser aus Hexan). F: 88—89°; leicht löslich in Alkohol; die Lösung zersetzt sich in einigen Stunden; ziemlich leicht löslich in Äther, schwer in Wasser (in ca. 300 Tln. bei Zimmertemperatur); die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Bildung von Chinonmonoanil (W., M.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (D: 1,12) Chinon, mit salzsaurem Hydroxylamin 4-Nitroso-diphenylamin (W., M.). Polymerisiert sich mit verd. Mineralsäuren fast augenblicklich zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot N:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Syst. No. 1774) (W., M.; vgl. auch NOVER, *B.* **40**, 292). Bei der Einw. von überschüssigem 4-Amino-diphenylamin in methylalkoholischer Salzsäure entsteht 2.5-Bis-[p-anilino-anilino]-chinon-imid-anil (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1874) (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4136, 4144).

NH
$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH-$ [Ring] $-NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$
$N \cdot C_6H_5$

— $C_{12}H_{10}N_2 + HCl$. Braun. Löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe, die Lösung scheidet infolge Polymerisation des Chinon-imid-anils sofort einen grünen Niederschlag ab (W., M.).

Chinon-dianil („Diphenyl-p-azophenylen") $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C_6H_4:N \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim allmählichen Versetzen eines erwärmten Gemisches von Diphenylamin und 10%/iger Natronlauge mit 4%/iger $KMnO_4$-Lösung (E. BANDROWSKI, *M.* **7**, 375). Entsteht reichlicher, wenn man in der gleichen Weise ein Gemisch äquimolekularer Mengen Anilin und Diphenylamin oxydiert (E. B., *M.* **7**, 382). Entsteht glatt aus N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin beim Einleiten von Sauerstoff in eine kochende alkoholische, mit KOH versetzte Lösung oder beim Versetzen einer kochenden alkoh. Lösung mit Wasserstoffperoxyd (E. B., *M.* **9**, 478). Beim Kochen von N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-p-phenylendiamin mit Alkohol (E. B., *M.* **9**, 479). — Braungelbe Spieße (aus Alkohol). F: 176—180°; leicht löslich in Äther, Chloroform, CS_2 und Benzol, wenig in kaltem Alkohol; die Lösungen sind dunkelrot gefärbt (E. B., *M.* **7**, 377). Löst sich in Mineralsäuren mit fuchsin- bis violettroter Farbe, die allmählich in Grünlichgelb übergeht (E. B., *M.* **7**, 378). — Gibt mit mäßig starker Salpetersäure sowie beim Erwärmen mit MnO_2 und verd. Schwefelsäure Chinon (E. B., *M.* **7**, 378). Wird in alkoh.-alkal. Lösung durch Zinkstaub zu N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin reduziert (E. B., *M.* **7**, 378). Liefert in Benzol mit trocknem Chlorwasserstoff N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N.N'-Diphenyl-2.5-dichlor-p-phenylendiamin und N.N'-Diphenyl-2.3- oder 2.6-dichlor-p-phenylendiamin in Form ihrer salzsauren Salze (E. B., PROKOPECZKO, *C.* **1902** I, 526). Gibt in Chloroform mit 12 At.-Gew. Brom eine Verbindung $C_{18}H_8N_2Br_6$ oder $C_{18}H_{10}N_2Br_6$ (weiße Nadeln aus Benzol. F: 243°) (E. B., *M.* **8**, 481). Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Stärkemehl und HNO_3) in die alkoh. Lösung des Chinondianils entsteht N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-p-phenylendiamin (E. B., *M.* **8**, 479). Beim Erhitzen von Chinondianil mit Anilin entstehen Azophenin (Syst. No. 1874) und N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (E. B., *M.* **9**, 417).

Chinon-anil-chlorimid $C_{12}H_9N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:C_6H_4:NCl$. *B.* Durch Einw. einer Chlorkalklösung auf die wäßr. Lösung von salzsaurem 4-Amino-diphenylamin (NOVER, *B.* **40**, 295). — Rote Nadeln (CARO, Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Bd. **68**, Tl. II, Abt. 1 [Leipzig 1896], S. 120). — Gibt mit Salzsäure oder salzsaurem Anilin Emeraldin (S. 130) (N.).

Chinon-anil-oxim bezw. **4-Nitroso-diphenylamin** $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Beim Stehen von Diphenylnitrosamin (Syst. No. 1666) mit absol. Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2994); man löst das sich ausscheidende salzsaure Salz in Natronlauge (1 Tl. NaOH, 2 Tle. H_2O) und fällt aus der filtrierten Lösung durch CO_2 das Chinon-anil-oxim (IKUTA, *A.* **243**, 279). Aus Chinon-imid-anil (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (WILLSTÄTTER, MOORE, *B.* **40**, 2673). Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von trocknem Ätznatron auf 120—125° (WOHL, *B.* **36**, 4135). — Grüne

Tafeln mit bläulichem Reflex (aus Benzol); stahlblaue Prismen oder Tafeln (aus Äther + Wasser). F: 143[5] (O. Fi., H., B. 19, 2994; I.), 144,6° (MATIGNON, DELIGNY, C. r. 125, 1104). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (O. Fi., H., B. 19, 2994; I.), Benzol, wenig in Ligroin (I.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, Ph. Ch. 32, 53. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1527,4 cal. (MA., D., C. r. 125, 1103). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen plötzlich in Violett umschlägt (O. Fi., H., B. 19, 2994). — Löslich in konzentrierter Natronlauge, zerfällt beim Kochen damit in Chinonoxim (p-Nitroso-phenol) (Bd. VII, S. 622) und Anilin (I.). Beim Erhitzen von Chinon-anil-oxim mit alkoh. Kali auf 120—150° wird 4-Amino-diphenylamin erhalten (I.). Diese Verbindung entsteht leichter bei der Reduktion des Chinon-anil-oxims mit Zinn und Salzsäure (I.). Durch Einw. von Sulfiten entsteht eine Amino-diphenylamin-sulfonsäure (FRÄNKEL, SPIRO, D. R. P. 77536; Frdl. 4, 87). Wird durch salzsaures Hydroxylamin in siedender wäßr. Lösung in Chinondioxim (Bd. VII, S. 627) übergeführt (WOHL). Läßt man auf Chinon-anil-oxim in alkoh. Salzsäure 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit unter Kühlung einwirken, so erhält man 4.N-Dinitroso-diphenylamin (Syst. No. 1671) (I.). Läßt man auf Chinon-anil-oxim in verd. Schwefelsäure einen großen Überschuß von Natriumnitrit in wäßr. Lösung einwirken, so erhält man p-Anilino-benzoldiazoniumsulfat (Syst. No. 2203) (I.). Chinon-anil-oxim gibt beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade neben Indulinen Phenylsafranin (Syst. No. 3745) (O. Fi., H., B. 21, 2620; vgl. O. Fi., H., A. 266, 198). Beim Erwärmen von Chinon-anil-oxim mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade entstehen Azophenin, 4-Amino-diphenylamin und geringe Mengen indulinartiger Farbstoffe (O. Fi., H., B. 20, 2480; I.). Über die Bildung von Indulinen aus Chinon-anil-oxim, Anilin und salzsaurem Anilin vgl. O. Fi., H., B. 20, 2484. — $C_{12}H_{10}ON_2$ + HCl. Braune bronzeglänzende Tafeln oder dunkelrotbraune Nadeln. Wird beim Behandeln mit Wasser in HCl und Chinon-anil-oxim gespalten (O. Fi., H., B. 19, 2994).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_{12}H_9ON_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Chinon-anil-oxim und Acetanhydrid (IKUTA, A. 243, 276). — Rote Prismen. F: 96—97°.

Verbindung $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_9ON_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Natriumsalz des Chinon-anil-oxims und Benzoylchlorid (BRIDGE, A. 277, 103). — Hellbraune Nadeln. F: 156°.

Verbindung $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_{12}H_9ON_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Natriumsalz des Chinon-anil-oxims und Chlorameisensäureäthylester (BRIDGE, A. 277, 103). — Rotbraune Tafeln (aus Ligroin). F: 89°.

Chinon-anil-diazid $C_{12}H_9N_3 = C_6H_5 \cdot N:C_6H_4(N_2)$ s. bei p-Anilino-benzoldiazoniumhydroxyd, Syst. No. 2203.

2.5-Dichlor-chinon-dianil $C_{18}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot N:C_6H_2Cl_2:N \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Nitrosoderivat des N.N'-Diphenyl-2.5-dichlor-p-phenylendiamins durch Kochen mit Alkohol (E. BANDROWSKI, PROKOPECZKO, C. 1902 I, 526). — Rote Krystalle. Schmilzt gegen 220°. Durch Anilin entsteht Dichlorazophenin (Syst. No. 1874).

2.3- oder 2.6-Dichlor-chinon-dianil $C_{18}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot N:C_6H_2Cl_2:N \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Nitrosoderivat des N.N'-Diphenyl-2.3- oder 2.6-dichlor-p-phenylendiamins durch Kochen mit Alkohol (E. BANDROWSKI, PROKOPECZKO, C. 1902 I, 526). — Rote Krystalle. Schmilzt gegen 220°. Gibt mit Anilin kein Dichlorazophenin.

β-Phenylimino-propiophenon bezw. **ω-Anilinomethylen-acetophenon** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Benzoylacetaldehyds (Bd. VII, S. 679) mit einem Anilinsalz (CLAISEN, FISCHER, B. 20, 2192). — Gelbe Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 140—141°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

β-Phenylimino-butyrophenon bezw. **ω-[α-Anilino-äthyliden]-acetophenon** $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BEYER, CLAISEN, B. 20, 2180; B., B. 24, 1667. — B. Aus Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) mit 1 Mol.-Gew. Anilin bei 150° oder in siedendem Eisessig (B., B. 20, 1770; B., C., B. 20, 2180). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 110°. — Geht durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in 2-Methyl-4-phenyl-chinolin über (B., B. 20, 1771).

β-Phenylimino-isobutyrophenon bezw. **α-Anilinomethylen-propiophenon** $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Formyl-propiophenon (Bd. VII, S. 685) und Anilin auf 150° (CLAISEN, MEYEROWITZ, B. 22, 3278). — Nadeln (aus Äther und Ligroin). F: 132°.

α-Phenyliminomethyl-butyrophenon bezw. **α-Anilinomethylen-butyrophenon** $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus α-Formyl-butyrophenon und Anilin (C., M., B. 22, 3278). — Nadeln. F: 120°.

1-Phenylimino-indanon-(3) bezw. 1-Anilino-inden-(1)-on-(3)[1] $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(:N\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH_2$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH$. *B.* Aus 1-Brom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) und Anilin in heißem Alkohol (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2427). — Bronzefarbige Blättchen (aus Alkohol). F: 204—205° (Zers.). Leicht löslich in warmem Eisessig, Aceton und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Wird von rauchender Salzsäure in Indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 694) übergeführt.

2-Chlor-1-phenylimino-indanon-(3) bezw. 2-Chlor-1-anilino-inden-(1)-on-(3)[1] $C_{15}H_{10}ONCl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(:N\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CHCl$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CCl$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) und Anilin (ZINCKE, *B.* **20**, 1271; vgl. ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 148). — Rote Nadeln. F: 203—204° (Z.).

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-phenylimino-indanon-(3) bezw. 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-anilino-inden-(1)-on-(3)[1] $C_{15}H_6ONCl_5 = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(:N\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CHCl$ bezw. $C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CCl$. *B.* Beim Vermischen der siedenden alkoh. Lösungen von Hexachlor-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) und Anilin (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 256). — Dunkelrote glänzende Nadeln mit blauem Reflex. F: 236—237°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Wird von kochendem alkoh. Kali nicht zersetzt. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 2.4.5.6.7-Pentachlor-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 696).

Verbindung von Anilin mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-inden-(1)-ol-(1)-on-(3) $C_{15}H_8O_2NCl_5$ s. S. 121, Zeile 23—21 v. u.

2-Brom-1-phenylimino-indanon-(3) bezw. 2-Brom-1-anilino-inden-(1)-on-(3)[1] $C_{15}H_{10}ONBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(:N\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CHBr$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CBr$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 385), gelöst in Alkohol, und Anilin (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 148). — Hellrote Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Löslich in Alkalien.

1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Phenyldihydroresorcin-monoanil $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N:C<\begin{smallmatrix}CH_2 —— CO\\CH_2\cdot CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht aus dem Anil der Phenyldihydroresorcylsäure $C_6H_5\cdot N:C<\begin{smallmatrix}CH_2 —— CO\\CH_2\cdot CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1653) durch Erwärmen der alkoh. Lösung unter CO_2-Entwicklung (VORLÄNDER, *A.* **294**, 280). Durch Erhitzen von Phenyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 706) mit Anilin auf dem Wasserbade (V., ERIG, *A.* **294**, 305). — Nahezu farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 240°. Unlöslich in Alkalien und Säuren, kaum löslich in Wasser. Die alkoh. Lösung wird mit $FeCl_3$ braun. Wird durch kurzes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gespalten.

Naphthochinon-(1.2)-anil-(1) $C_{16}H_{11}ON = C_6H_5\cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Eine Lösung von 4 g Nitrosobenzol in 40 g Aceton wird bei 0° mit einer Mischung von 5,6 g β-Naphthol in 10 g Aceton und 4,5 g Soda in 150 g Wasser versetzt (H. EULER, *B.* **39**, 1040). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol. — Zersetzt sich leicht. Geht leicht in die Leukoverbindung über.

Naphthochinon-(1.4)-monoanil-(1) $C_{16}H_{11}ON = C_6H_5\cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Zu einer eiskalten Lösung von 0,5 g Nitrosobenzol in 10 ccm Aceton gibt man eine Lösung von 0,7 g α-Naphthol, 0,35 g Salmiak und 0,4 g Natron in 10 g Wasser (H. EULER, *B.* **39**, 1037). — Rubinrote Säulen (aus Äther). F: 103°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol (H. E.). — In Säuren mit roter Farbe löslich (H. E.). Mit Zink und Essigsäure entsteht eine reoxydable Leukoverbindung (H. E.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Anilin und α-Naphthochinon (H. E.). Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht als Hauptprodukt der Reaktion das Dioxim eines Di-[naphthochinon-(1.4)-yls-(x)] (Bd. VII, S. 902); ferner entstehen Naphthochinonoxim und das Dianil eines Di-[naphthochinon-(1.4)-yls-(x)] (S. 213) (A. EULER, H. EULER, *B.* **39**, 1043). — $C_{16}H_{11}ON + HCl$. Wird durch Wasser zerlegt (H. E.).

Naphthochinon-(1.4)-imid-anil $C_{16}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot N:C_{10}H_6:NH$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Phenyl-naphthylendiamin-(1.4) (Syst. No. 1783) in viel Benzol mit gelbem HgO (O. FISCHER, *A.* **286**, 186). — Gelbrote Krystalle. F: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[1]) Bezifferung von Inden in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

Naphthochinon-(1.4)-dianil $C_{22}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) beim Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150°; man destilliert das Rohprodukt mit Sodalösung und kocht den nichtflüchtigen Rückstand mit Alkohol aus; aus der alkoh. Lösung krystallisiert erst Naphthochinondianil und dann eine Verbindung dieses Körpers mit Phenylrosindulin (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 255). — Goldglänzende gelbe Blättchen. F: 187°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch Zink und Essigsäure zu N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.4) (Syst. No. 1783) reduziert.

Naphthochinon-(1.4)-anil-oxim bezw. N-Phenyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Man schüttelt 1 Tl. Phenyl-α-naphthyl-nitrosamin, gelöst in 5 Tln. absol. Äther und 2 Tln. absol. Alkohol, mit 1 Tl. alkoh. Salzsäure; das ausgefällte salzsaure Salz zerlegt man durch Ammoniak (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 1247). — Gelbbraune Blättchen oder flache Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 150° (O. F., HE.). — Liefert bei der Reduktion N-Phenyl-naphthylendiamin-(1.4) (Syst. No. 1783) (WACKER, *A.* **243**, 306; O. F., W. HOFMANN, *A.* **266**, 183). Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Naphthochinon-(1.4)-monoxim und Anilin (WA.). Das Sulfat gibt in verd. alkoh. Lösung mit Natriumnitrit selbst bei 0° Naphthochinon-(1.4)-monoxim (O. F., W. Ho.).

6-Phenyliminobenzyl-dihydrocarvon $C_{23}H_{25}ON =$
$C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot HC<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{———}CO\\CH_2\cdot CH[C(CH_3):CH_2]\end{matrix}>CH_2$. *B.* Man erwärmt 22 g Anilino-phenyl-essigsäure-nitril (Syst. No. 1905) mit 15 g Carvon in Alkohol, kühlt die erhaltene Lösung auf 25° ab, fügt 12 ccm 50%iger Kalilauge hinzu und läßt mehrere Stunden stehen (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **91**, 699). — Hellgelbe Rhomben (aus Alkohol oder CS_2). F: 98,5—100°; schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$: —369,0° (0,2500 g gelöst zu 25 ccm in absol. Alkohol). — Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Gibt mit Hydroxylamin das Dioxim des Benzoyldihydrocarvons (Bd. VII, S. 736). Gibt kein Phenylhydrazon oder Semicarbazon.

Verbindung $C_{24}H_{26}ON_2$. *B.* Aus 6-Phenyliminobenzyl-dihydrocarvon in Alkohol mit der berechneten Menge KCN und Essigsäure (CL., L., *Soc.* **91**, 700). — Nadeln (aus Chloroform) mit Krystallchloroform. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und CS_2, sehr wenig in Petroläther.

3-Benzoyl-[d-campher]-dianil bezw. **3-[α-Anilino-benzal]-[d-campher]-anil** $C_{29}H_{30}N_2 =$

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}C:N\cdot C_6H_5\\ \mid\quad C(CH_3)_2\quad\mid\\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5\end{matrix}\quad\text{bezw.}\quad\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}C:N\cdot C_6H_5\\ \mid\quad C(CH_3)_2\quad\mid\\ H_2C\text{—}CH\text{———}C:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

B. Aus 3-[α-Chlor-benzal]-d-campher (Bd. VII, S. 408) und Anilin durch Erhitzen (FORSTER, *Soc.* **63**, 105). — Gelbe Platten. F: 117—118°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform zu gelber, in Eisessig zu roter Flüssigkeit. Löslich in Salzsäure und Schwefelsäure mit roter Farbe. — Kochen mit alkoh. Kalilauge verändert die Verbindung nicht, siedende alkoholische Salzsäure zersetzt sie unter Bildung von Anilin. Liefert eine Nitrosoverbindung [dunkelbraune Krystalle; F: 118°].

Benzil-monoanil $C_{20}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Benzil (Bd. VII, S. 747) mit überschüssigem Anilin im geschlossenen Rohr auf 200° (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 23), auf 150—160° (BILTZ, *A.* **368**, 224), im offenen Gefäß auf 130° (F. X. BANDROWSKI, *M.* **9**, 687; vgl. SIEGFELD, *B.* **25**, 2600). Aus „Tetraphenylglyoxalonglykol"
$\begin{matrix}HO\cdot C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\\HO\cdot C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3636) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, neben Tetraphenyl-hydantoin $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\cdot N(C_6H_5)\\OC\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}>CO$ (BILTZ). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (V.; F. X. BA.), 106° (S.), 108° (BILTZ). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, Aceton und Benzol (V.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure tritt teilweise Zerlegung unter Abspaltung von Anilin ein (V.). Wird durch konz. Schwefelsäure blutrot gefärbt und allmählich gelöst (F. X. BA.).

Benzil-dianil $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Benzil mit Anilin und P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 200° (SIEGFELD, *B.* **25**, 2601). — Gelbe Blättchen. F: 141—142°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin,

leicht in Chloroform (S.). — Wird durch Säuren leicht in seine Komponenten zerlegt (LACHOWICZ, *M.* **14**, 284).

Benzil-anil-oxim $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$. *B.* Aus α- oder β-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757 und 758), gelöst in Alkohol, und Anilin, gelöst in Eisessig (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **25**, 2597; **26**, 794). Beim Stehen von Benzildianil (S. 210) mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (A., S., *B.* **26**, 795). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heißem $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Acetat $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzil-anil-oxim und Essigsäureanhydrid (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **26**, 795). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°.

Diphenyl-dialdehyd-(4.4')-dianil $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Jod-benzal]-anilin und Kupfer auf 260° (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 75). — Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 215°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Ligroin. — Gibt, in wenig siedendem Alkohol mit etwas konz. Salzsäure versetzt, Diphenyl-dialdehyd-(4.4') (Bd. VII, S. 768).

α oder β-Phenylimino-β-phenyl-propiophenon bezw. α oder β-Anilino-chalkon $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylbenzoyl-acetylen (Bd. VII, S. 498) und Anilin (WATSON, *Soc.* **85**, 1326). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther.

Anthrachinon-monoanil $C_{20}H_{13}ON = C_6H_4{<}{C(:N \cdot C_6H_5) \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Neben Anthrachinon-dianil (s. u.) beim Erhitzen von Anthrachinon mit Anilin, Zinnchlorür und Borsäure (BAYER & Co., D.R.P. 148079; *C.* **1904 I**, 411). — Pyridinhaltige Krystalle (aus Pyridin). Schwer löslich in Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau und wird beim Erhitzen gelb unter Verschwinden der Fluorescenz. — Gibt mit Anilin das Dianil.

Anthrachinon-dianil $C_{26}H_{18}N_2 = C_6H_4{<}{C(:N \cdot C_6H_5) \atop C(:N \cdot C_6H_5)}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon beim Erhitzen mit Anilin, Zinnchlorür und Borsäure (BAYER & Co., D.R.P. 148079; *C.* **1904 I**, 411). — Gelbgrüne pyridinhaltige Blätter (aus wenig Pyridin). Leicht löslich in Pyridin. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nicht, wird aber beim Erwärmen auf dem Wasserbad in durchscheinendem Licht blau mit blauer Fluorescenz, nach mehrstündigem Erwärmen grün.

[Benzoyl-(3-nitro-cinnamoyl)]-dianil $C_{28}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd, Acetylbenzoyl (Bd. VII, S. 677) und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbade (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4286). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 181°.

Dicinnamoyl-dianil $C_{30}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH:CH \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diacetyl, Benzaldehyd und Anilin in Eisessig auf dem Wasserbade (B., T., *B.* **42**, 4287). — Gelbes Krystallpulver. F: 270°. Schwer löslich.

1.5-Bis-phenylimino-pentanon-(2) bezw. **1.5-Bis-phenylimino-penten-(2)-ol-(2), Oxyglutacondialdehyd-dianil** bezw. **5-Phenylimino-1-anilino-penten-(1)-on-(4)** bezw. **5-Phenylimino-1-anilino-pentadien-(1.3)-ol-(4)** $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:C(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CH:C(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$, „Furfuranilin". Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824; DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4123; KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 559. — *B.* Man erhält das salzsaure Salz, wenn man 46 Tle. Anilin und 65 Tle. salzsaures Anilin in 400 Tln. wäßr. Alkohol löst und die Lösung von 48 Tln. Furfurol in 400 Tln. Alkohol zufügt (STENHOUSE, *A.* **156**, 200; vgl. SCHIFF, *A.* **201**, 355; **239**, 352; ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **36**, 3826). Man erhält das bromwasserstoffsaure Salz aus Furfurol, Anilin und bromwasserstoffsaurem Anilin (Z., M.; DIECKMANN, BECK, B. **38**, 4123) oder durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Furfurol und 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad und Zusatz von konz., mit Alkohol verd. Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) zu der abgekühlten Lösung (KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 559). Das bromwasserstoff-

saure Salz entsteht auch aus 3-Oxy-pyridin, Anilin und Bromcyan (Z., M.). Die freie Base entsteht beim Übergießen des salzsauren Salzes mit Ammoniak (ST.; SCH., *A.* **201**, 356; Z., M.). — Hellbraun, amorph (ST.), Öl oder Harz (Z., M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; zersetzt sich an der Luft oder beim Kochen mit Alkohol (ST.). — Kocht man das salzsaure oder bromwasserstoffsaure Salz mit Alkohol oder 50%iger Essigsäure, bis die rote Farbe der Lösung in Schmutzigbraun übergegangen ist, so entsteht 1-Phenyl-3-oxy-pyridiniumhaloid (Z., M.). Dieselbe Umsetzung tritt auch beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren Salzes mit Nitrobenzol ein (K.). — $C_{17}H_{16}ON_2 + HCl + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Violettrote, bläulich schimmernde Nadeln (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol), die beim Trocknen dunkelviolett werden; blauschwarze, gegen 180° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (aus Eisessig), die sich mit Alkohol rot färben und eine intensiv fuchsinrote Lösung geben (Z., M.). Unlöslich in Wasser (ST.). Wird bei sehr langem Trocknen im Vakuum bei 50° wasserfrei (Z., M.). — $C_{17}H_{16}ON_2 + HBr + H_2O$. Violettrote Nadeln (aus Alkohol), die leicht in blauschwarze kurze Prismen übergehen; in letzterer Form krystallisieren sie aus Eisessig, wandeln sich aber mit Alkohol in die rote Form um (Z., M.). F: 165—166° (Zers.) (Z., M.), 164—165° (K.). Färbt Seide und tannierte Baumwolle tiefrot, ungebeizte Pflanzenfaser rosenrot (K.). — $C_{17}H_{16}ON_2 + HNO_3 + H_2O$. Krystalle (ST.).

2.4-Bis-phenylimino-pentanon-(3), Pentantrion-dianil-(2.4) $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3308. — *B.* Man vermischt die wäßr. Lösung des Pentantrions (Bd. 1, S. 806) mit einer Lösung von Anilin in verd. Essigsäure (SACHS, BARSCHALL, *B.* **34**, 3053). — Prismen (aus Alkohol). F: 157,5° (S., B.).

Phenyliminomethyl - acetylaceton bezw. Anilinomethylen - acetylaceton $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Äthoxymethylenacetylaceton (Bd. I, S. 854) und Anilin in äther. Lösung unter Eiskühlung (CLAISEN, *A.* **297**, 68). Durch mehrstündiges Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formamidin mit Acetylaceton auf 140—145° (DAINS, *B.* **35**, 2505). — Farblose Nadeln (aus siedendem Ligroin). F: 90—91°; schwer löslich in Äther, kaum in kaltem, nicht unbeträchtlich löslich in siedendem Wasser; löst sich nach vorherigem Befeuchten mit Alkohol leicht in verd. Natronlauge (C.).

3.5.5.6.6 - Pentachlor - cyclohexantrion - (1.2.4) - anil - (2) $C_{12}H_6O_2NCl_5 = C_6H_5\cdot N:C<{CO\cdot CCl_2 \atop CHCl\cdot CO}>CCl_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 10 g Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) (Bd. VII, S. 574) in 50 g warmem Eisessig $^3/_4$ Stdn. mit 10 g Anilin auf dem Wasserbade (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 24). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 144°. Sehr beständig gegen Salzsäure. Wird von kalter Natronlauge in $\alpha'.\beta.\beta'$-Trichlor-N-phenyl-γ-pyridon-α-carbonsäure (Syst. No. 3366) umgewandelt.

Dimethyl - C - acetyl - dihydroresorcin - monoanil $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N:C<{CH_2 \text{———} C(CH_3)_2 \atop CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO}>CH_2$ oder $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot HC<{CO\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin (Bd. VII, S. 860) mit Anilin (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3381). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester, schwerer in Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge.

Diacetylbenzoylmethan-monoanil $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man versetzt 15,4 g des Benzoats der Enolform des Diacetylbenzoylmethans (Bd. IX, S. 156), gelöst in Äther, mit 4,7 g Anilin, verjagt den Äther und erhitzt den Rückstand 10 Minuten auf dem Wasserbade (CLAISEN, *A.* **291**, 98). — Kanariengelbe Prismen (aus heißem Methylalkohol). F: 87—89°.

Phenyl - C - acetyl - dihydroresorcin - monoanil $C_{20}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N:C<{CH_2 \text{—} CH(C_6H_5) \atop CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO}>CH_2$ oder $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot HC<{CO\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Phenyl-C-acetyl-dihydroresorcin (Bd. VII, S. 869) mit Anilin in Alkohol (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3383). — Nadeln. F: 124—125°.

Verbindung von Anilin mit 1 - Methyl - 3 - benzal - cyclopentantrion - (2.4.5) $C_{19}H_{17}O_3N$ s. S. 121, Zeile 20—17 v. u.

Monoanil des Diphenyltriketonmonohydrats $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Dianil (s. den folgenden Artikel), wenn man eine Lösung von 1 Tl. Diphenyltriketon (Bd. VII, S. 871) und 2 Tln. Anilin in 15 Tln. Alkohol über Nacht stehen läßt; man löst den Niederschlag in Benzol und fällt die Lösung durch Ligroin (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3386). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 99—100°.

Dianil des Diphenyltriketonmonohydrats $C_{27}H_{22}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5)]_2C(OH)_2$. *B.* Entsteht neben dem Monoanil (s. den vorangehenden Artikel), wenn man eine Lösung von 2 Tln. Diphenyltriketon und 5 Tln. Anilin in 20 Tln. Alkohol einmal aufkocht (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3387, 3828). — Gelbe Pyramiden (aus Benzol). F: 148°.

Acetyldibenzoylmethan-monoanil $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Benzoat der Enolform des α.α-Dibenzoyl-acetons (Bd. IX, S. 157) und Anilin (CLAISEN, *A.* **291**, 101). — Strohgelbe Nädelchen (aus siedendem Alkohol). F: 166—167°. Schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol.

1.3-Diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-anil-(4) $C_{23}H_{17}O_2N =$ $C_6H_5 \cdot N:C\langle{}^{CH(C_6H_5) \cdot CO}_{CO\text{———}CH \cdot C_6H_5}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. α.α′-Oxalyl-dibenzylketon (Bd. VII, S. 875) in der zehnfachen Menge siedendem Methylalkohol und fügt zu der noch lauwarmen Lösung eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in 50%iger Essigsäure (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 259). — Kanariengelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 175—176°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in $CHCl_3$.

Tribenzoylmethan-monoanil $C_{28}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erwärmt das Benzoat der Enolform des Tribenzoylmethans (Bd. IX, S. 158) mit Anilin auf dem Wasserbade (CLAISEN, *A.* **291**, 104). — Gelbe Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 140—142°.

Di-[naphthochinon-(1.4)-yl-(x)]-dianil $C_{32}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C_{10}H_5(:O) \cdot (O:)C_{10}H_5:N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Naphthochinon-(1.4)-monoanil neben Naphthochinon-(1.4)-monoxim und Di-[naphthochinon-(1.4)-yl-(x)]-dioxim (Bd. VII, S. 902) (A. EULER, H. EULER, *B.* **39**, 1044). — Purpurrotes Krystallpulver. F: 233°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol. Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren mit roter Farbe.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Acetalyl-anilin, Anilinoacetaldehyd-diäthylacetal, Anilinoacetal $C_{12}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt Chloracetal (Bd. I, S. 611) mit Anilin und Natriumamid in Äther im Wasserbade und nach dem Abdestillieren des Äthers auf 150° (WOHL, LANGE, *B.* **40**, 4728). — Öl. $Kp_{0,24-0,30}$: 92—94°. Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure eine amorphe Verbindung $(C_8H_7N)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_8H_7N)_x$. *B.* Beim Erwärmen von Anilinoacetal mit verd. Salzsäure (W., L., *B.* **40**, 4729). — Amorphes Produkt (aus Chloroform durch Petroläther). Zersetzt sich gegen 248°. Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig, leichter in der Wärme.

Acetonylanilin (?), Anilinoaceton (?) $C_9H_{11}ON(?) = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3(?)$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Chloraceton (Bd. I, S. 653) oder Bromaceton (Bd. I, S. 657) und 2 Mol.-Gew. Anilin bei Wasserbadtemperatur oder in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (RICHARD, *C. r.* **145**, 130). — Kastanienbrauner Niederschlag.

[γ-Oxy-butyliden]-anilin, Aldol-anil $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen der äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Aldol (Bd. I, S. 824) (MÜNCH, *B.* **27**, 1292). — Öl, das allmählich zäh wird und schließlich

glasig erstarrt. — Liefert in absol.-alkoh. Lösung beim Behandeln mit krystallinischem Schwefelammonium eine Verbindung $C_{10}H_{13}ONS$ (Syst. No. 4217) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 60). Vereinigt sich in äther. Lösung mit Blausäure zu γ-Oxy-α-anilino-valeriansäure-nitril $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Syst. No. 1648) (MÜ.). Beim Erhitzen mit Anilin auf 100° entsteht das bei 126° schmelzende α.γ-Dianilino-α-butylen $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1662) (EIBNER, *A.* **316**, 88).

Methyl-[γ-anilino-propyl]-keton $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man trägt Methyl-γ-brompropyl-keton (Bd. I, S. 678) in Anilin ein und behandelt das entstandene bromwasserstoffsaure 1-Phenyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolin (Syst. No. 3047) mit Kalilauge (MARKWALDER, *J. pr.* [2] **75**, 342). — Farblose, eigentümlich riechende Blättchen. F: 23—25°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in heißem Petroläther. Nur in feuchter Luft und bei niedriger Temperatur beständig. Zersetzt sich beim Erhitzen. Gibt beim Trocknen Wasser ab und geht in ein dickes Öl über. Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Methyl-[γ-anilino-propyl]-carbinol (S. 183). Gibt mit Säuren Salze des Phenylmethylpyrrolins.

Oxim $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Methyl-[γ-anilino-propyl]-keton mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (M., *J. pr.* [2] **75**, 345). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86—88°. Sehr wenig löslich in kaltem, besser in siedendem Wasser; mäßig in kaltem, leichter in heißem Petroläther, sehr leicht in kaltem Äther, Benzol, Pyridin und Alkohol.

Semicarbazon $C_{12}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[γ-anilino-propyl]-keton und salzsaurem Semicarbazid in Alkohol (M., *J. pr.* [2] **75**, 348). — Farblose Blättchen (aus heißem Wasser). F: 142°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Leicht löslich in warmem Alkohol, mäßig in Methylalkohol, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther. — Reduziert in wäßr. oder alkoh. Lösung ammoniakalische Silberlösung.

Äthyl-[β-anilino-äthyl]-keton $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und Äthyl-vinyl-keton (Bd. I, S. 731) bei etwa 45°, besser aus 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Äthyl-β-chloräthyl-keton (Bd. I, S. 680) in Gegenwart von Wasser im Wasserbade (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 659). — Weiße Tafeln (aus Äther). F: 55,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in absol. Alkohol 4-Äthyl-chinolin (Syst. No. 3080) (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 94; *Bl.* [4] **3**, 665).

Semicarbazon $C_{12}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von 1 Mol.-Gew. Äthyl-[β-anilino-äthyl]-keton in der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid (BL., M., *Bl.* [4] **3**, 660). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130° (Zers.).

Äthyl-[β-methylanilino-äthyl]-keton $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylanilin und Äthyl-vinyl-keton (BL., M., *Bl.* [4] **3**, 661). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 164°. — **Pikrat** $C_{12}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 110°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

Semicarbazon $C_{13}H_{20}ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[β-methylanilino-äthyl]-keton und einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid (BL., M., *Bl.* [4] **3**, 661). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°.

Methyl-[α-anilino-isopropyl]-keton $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Oxims (s. u.) mit konz. Salzsäure (WALLACH, *A.* **241**, 298). — *Darst.* Man kocht 5 g Oxim 20 Minuten mit 60 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 15 Vol. Wasser), filtriert heiß, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak (D: 0,91) und kühlt die Lösung rasch auf 0° ab (W., *A.* **262**, 336). — Krystalle. F: 61—62°; merklich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; geht beim Eindampfen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin wieder in das Oxim zurück (W., *A.* **241**, 299).

Oxim, Amylennitrolanilin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 8 g Bis-trimethyläthylennitrosat („Amylennitrosat") (Bd. I, S. 391) mit 9 ccm Anilin und 15—20 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* **241**, 296). Beim Verdunsten einer alkoh. Lösung von Methyl-[α-anilino-isopropyl]-keton (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin (W., *A.* **241**, 299). — Rhombisch bipyramidale (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 458; *J.* **1888**, 682; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 220) Krystalle. F: 140—141°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und in warmem Alkohol; leicht löslich in verd. Säuren (W., *A.* **241**, 296). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser, mit Salzsäure (W., *A.* **241**, 298) oder mit Schwefelsäure (W., *A.* **262**, 336) in Methyl-[α-anilino-isopropyl]-keton und Hydroxylamin.

— $C_{11}H_{15}ON_2 + HCl$. Monoklin prismatische (KRANTZ; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 221) Krystalle. Mäßig löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **241**, 297).

[β-Anilino-äthyl]-propyl-keton $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und [β-Chlor-äthyl]-propyl-keton (Bd. I, S. 690) in Gegenwart von Wasser (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 660). — Schwach gelbliche Flitter (aus Alkohol). F: 60°. In kaltem Äther leichter löslich als in Alkohol.

Methyl-[δ-anilino-butyl]-keton $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt 10 g reines Anilin allmählich mit 19 g 6-Brom-hexanon-(2) (Bd. I, S. 689), bei höchstens 50°, verdünnt nach eintägigem Stehen mit Wasser und fällt die filtrierte Lösung mit Kali (LIPP, *A.* **289**, 237). — Glänzende Prismen oder Blättchen (aus Petroläther). F: 54—55°. Sehr wenig löslich in kaltem Petroläther, sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. — Löst sich in Säuren, dabei in Phenyltetrahydropicolin (Syst. No. 3047) übergehend. Wird von Zinn + Salzsäure in Phenylpipecolin (Syst. No. 3040) übergeführt. Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol entsteht Methyl-[δ-anilino-butyl]-carbinol (S. 183).

Oxim $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösung von Methyl-[δ-anilino-butyl]-keton mit der alkoh. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (LIPP, *A.* **289**, 243). — Blättchen (aus Petroläther). F: 68—69°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Petroläther, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Äther.

Methyl-[α-anilino-α-methyl-propyl]-ketoxim, β-Oximino-γ-anilino-γ-methyl-pentan $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Anilin in alkoh. Lösung auf das Nitrat des 3-Methyl-pentanol-(3)-oxims-(2) (Bd. I, S. 837) (IPATJEW, Ж. **31**, 449; *C.* **1899** II, 178). — Farblose Prismen. F: 78—79°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — $C_{12}H_{18}ON_2 + HCl$.

Methyl-[α-anilino-α-äthyl-propyl]-ketoxim, β-Oximino-γ-anilino-γ-äthyl-pentan $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrat des 3-Äthyl-pentanol-(3)-oxims-(2) (Bd. I, S. 839) mit Anilin in alkoh. Lösung (IPATJEW, Ж. **31**, 447; *C.* **1899** II, 178). — Farblose Prismen. F: 123—124°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Äther und heißem Alkohol. — $C_{13}H_{20}ON_2 + HCl$.

Isobutyraldol-anil $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch zweitägiges Schütteln eines Gemisches von 10 g Isobutyraldol (Bd. I, S. 841) und 6,4 g Anilin mit dem gleichen Volum gesättigter K_2CO_3-Lösung, neben Isobutyliden-dianilin (S. 189) (FRIEDJUNG, MOSSLER, *M.* **22**, 462). — Öl. Kp_{18}: 106—109°. Wird durch Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure auf 70° in Anilin und Isobutyraldehyd gespalten.

α-Chlor-β-anilino-acrolein bezw. **Chlormalondialdehyd-monoanil** $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CCl \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHCl \cdot CHO$ s. S. 202.

α-Chlor-β-methylanilino-acrolein $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH:CCl \cdot CHO$. *B.* Aus Methylanilin und Chlormalondialdehyd (Bd. I, S. 765) in Alkohol (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4645). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol.

1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-oxim bezw. **Glutacondialdehyd-anil-oxim** $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$ s. S. 204.

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen des Methylanilinopentadienalanil-chlormethylats $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:N(CH_3)(C_6H_5)Cl$ (Syst. No. 1662) mit 5 Tln. Methylalkohol und 5 Tln. 20%iger Sodalösung (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 127). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 78—80° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; ziemlich schwer löslich in Wasser und Benzin. Leicht löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich leicht und enthalten dann Methylanilin. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Reagiert mit Methylanilin und Salzsäure unter Rückbildung des Methylanilinopentadienalanil-chlormethylats, mit anderen Aminen unter Bildung analoger Verbindungen. — **Pikrat.** Hellbraune Nadeln. F: 142—144° (Zers.). — $2C_{12}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlich braunes krystallinisches Pulver. F: 157—160°.

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-oxim $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen der methylalkoholischen Lösung des 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-als-(5) mit Hydroxylamin und Sodalösung (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**,

131). Beim Erhitzen des Methylanilinopentadienalanil-chlormethylats (Syst. No. 1662) mit 10 Tln. Methylalkohol, einer Lösung von 1/2 Tl. salzsaurem Hydroxylamin in 5 Tln. Wasser und 6 Tln. 20%iger Sodalösung im Wasserbade (Z., W.). — Hellgelbe Nadeln. F: 115° bis 117° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure mit blutroter Farbe unter Zersetzung. — Bildet mit Methylanilin und Salzsäure das Methylanilinopentadienalanil-chlormethylat zurück.

2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{12}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. DIECKMANN, *B.* **35**, 3205; ZINCKE, *A.* **339**, 198, sowie BAUMGARTEN, *B.* **58** [1925], 2019. — *B.* Beim Versetzen einer konz. neutralen Lösung von salzsaurem Methylanilin mit dem Natriumsalz des Chlorglutacondialdehyde (Bd. I, S. 803) (INCE, *B.* **23**, 1481). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127° (I.). — Reagiert nicht mit einem zweiten Mol. Methylanilin, wohl aber mit primären Aminen; so erhält man mit Anilin in Alkohol 2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil (Syst. No. 1662) (Z., *A.* **339**, 199). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin entsteht 2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-phenylhydrazon (Syst. No. 2064) (Z.).

8-Methylanilino-2-methyl-octadien-(2.7)-on-(6) $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Methylanilin auf 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-al-(8) [bezw. 2-Methyl-octadien-(2.7)-ol-(8)-on-(6)] (Bd. I, S. 804) (LESER, *C. r.* **128**, 373). — Kp_{17}: 214—217°.

[2.α-Dioxy-benzyl]-anilin, Salicylaldehyd-anilin $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Schütteln einer Lösung von salzsaurem Anilin in wenig Wasser mit Salicylaldehyd in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure oder beim Behandeln von Salicylalanilin (S. 217) mit rauchender Salzsäure; man trägt das Hydrochlorid in verd. Sodalösung bei 0° ein (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 990). — F: 48°. Verliert im Vakuum 1 Mol. Wasser unter Bildung von Salicylal-anilin. — $C_{13}H_{13}O_2N + HCl$. Hellgelbe Krystalle. F: 93—94°. Aus konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur umkrystallisierbar.

2-[Anilino-oxy-methyl]-phenoxyessigsäure $C_{15}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer heißen alkoh. Lösung der 2-Formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 45) mit Anilin; beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich das Hydrochlorid aus, das man in Alkohol löst und mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat zerlegt; man fällt NaCl durch Äther aus und verdunstet die Lösung (RÖSSING, *B.* **17**, 2992). — Zähe Masse. Alkalien scheiden leicht Anilin ab. — $C_{15}H_{15}O_4N + HCl$. Hochgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°. Unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{15}O_4N + H_2SO_4$. Hochgelbe Nadeln. F: 186°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Verbindung aus Anilin, Salicylaldehyd und schwefliger Säure $C_{13}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)(SO_3H)$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Auf Zusatz von Salicylaldehyd zu einer Lösung von Anilin in wäßr. schwefliger Säure (EIBNER, *A.* **318**, 142). — Schwach gelbliche, prismatische, luftbeständige Krystalle. Zersetzungspunkt: 128° (E.). Wird durch heißes Wasser, zum Teil schon durch heißen Alkohol und momentan durch Sodalösung zerlegt (E.). Beim Erwärmen entsteht Salicylalanilin (S. 217) (E.). — Als Anilinsalz der Verbindung $C_{13}H_{13}O_4NS$ ist die weiter unten beschriebene Verbindung $C_{19}H_{20}O_4N_2S$ anzusehen.

Verbindung $C_{13}H_{15}O_5NS$ aus Anilin, Salicylaldehyd und schwefliger Säure. *B.* Beim Zusatz von Salicylaldehyd zu einer mit SO_2 gesättigten wäßr. Lösung von Anilin (SPERONI, *A.* **325**, 359; *G.* **33** I, 125). — Gelbliches Krystallpulver. F: 118—121°. Wandelt sich beim Schütteln mit neutraler Lösung von Anilin in wäßr. schwefliger Säure in die Verbindung $C_{19}H_{22}O_5N_2S$(?) (s. u.) um.

Verbindung aus Anilin, Salicylaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{20}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)(SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Man sättigt die äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin mit SO_2 und fügt 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd zu (SPERONI, *A.* **325**, 360; *G.* **33** I, 126). — Gelbliches Krystallpulver. F: 99° (Zers.) (SP.).

Verbindung aus Anilin, Salicylaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{22}O_5N_2S$(?). (Zur Frage der Zusammensetzung vgl. die Angaben von MAYER, *G.* **42** I [1912], 54, über die von SPERONI erhaltene analoge Verbindung aus Benzaldehyd, Anilin und schwefliger Säure.) *B.* Aus Salicylaldehyd und überschüssiger neutraler Lösung von Anilin in wäßr. schwefliger Säure (SPERONI, *A.* **325**, 359; *G.* **33** I, 125). — F: 115° (SP.).

Salicylal-bis-äthylanilin $C_{23}H_{26}ON_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Äthylanilin (SCHIFF, *A.* **150**, 195). — Braungelbes Öl.

[2-Äthoxy-benzal]-bis-äthylanilin $C_{25}H_{30}ON_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) und Äthylanilin (SCHIFF, *A.* **150**, 195). — Öl. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Salicylal-anilin, Salicylaldehyd-anil $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit Anilin (SCHISCHKOW, *A.* **104**, 373; vgl. auch SCHIFF, *A.* **150**, 194). — Gelbe Platten (aus Alkohol oder Methylalkohol); rhombisch-bipyramidal (DUPARC, *A.* **266**, 140; JAEGER, *B.* **40**, 3474). F: 50,5° (EMMERICH, *A.* **241**, 344; ANSELMINO, *B.* **40**, 3474), 51° (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 832); D: 1,087 (AN.); geht beim Umkrystallisieren aus Ligroin meist in lange Nadeln einer monoklin-prismatischen (JAE.) Modifikation über, die D: 1,184 zeigt (AN.). Salicylalanilin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (SCHISCH.). Absorptionsspektrum: POPE, *Soc.* **63**, 537. — Gibt in Benzollösung beim Sättigen mit Chlorwasserstoff das Hydrochlorid $C_{13}H_{11}ON + HCl$ (s. u.) (P., FLEMING, *Soc.* **63**, 1915, 1916). Durch rauchende Salzsäure in der Kälte entsteht das Hydrochlorid des Salicylaldehydanilins (S. 216) (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 991). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade wird [2-Oxy-5-sulfo-benzal]-anilin (Syst. No. 1660) gebildet (BLAU, *M.* **18**, 126). Beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 250° entstehen geringe Mengen Acridin (Syst. No. 3088) (BL., *M.* **18**, 124). Beim Schütteln der alkoh. Lösung von Salicylalanilin mit wäßr. KCN-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4329) (SCHWAB, *B.* **34**, 840; vgl. ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* **43** [1910], 2276). Mit Benzoylessigester erhält man 3-Benzoyl-cumarin (Syst. No. 2484) (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4498).

CN
CH—N·C_6H_5
O—CH·C_6H_4·OH

$C_{13}H_{11}ON + HCl$. Hellgelbe Nadeln. F: 91° (POPE, FLEMING, *Soc.* **63**, 1916). — Pikrat $C_{13}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 153—154° (CIUSA, *G.* **36** II, 97).

$Cu(C_{13}H_{10}ON)_2$. *B.* Beim Übergießen des Kupfersalzes des Salicylaldehyds (Bd. VIII, S. 41) mit Anilin (SCHIFF, *A.* **150**, 197). Olivengrünes, unlösliches Krystallpulver. Wird von verd. Säuren in CuO und Salicylalanilin zerlegt.

N-Phenyl-isosalicylaldoxim $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N \overset{}{\underset{O}{<}} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ s. Syst. No. 4221.

[2-Methoxy-benzal]-anilin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen von 2-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) mit Anilin (FREUND, BECKER, *B.* **36**, 1537). — Rotgelbes dickflüssiges Öl. Erstarrt in einer Kältemischung (ANSELMINO, *B.* **40**, 3474). Kp: 330—334° (A.); Kp_{30}: 235—236° (F., B.). — Liefert beim Kochen mit Methyljodid eine dickflüssige, in Alkoholen leicht lösliche Masse, aus welcher bei 1/2-stdg. Erwärmen mit verd. Salzsäure ein Gemisch von Salicylaldehyd und 2-Methoxy-benzaldehyd erhalten wird (F., B.). Läßt sich durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid in $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (Syst. No. 1855) überführen (A.).

[2-Äthoxy-benzal]-anilin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) und Anilin (SCHIFF, *A.* **150**, 195). — Dickes Öl. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[5-Brom-2-oxy-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-salicylaldehyd und Anilin (HAARMANN, *B.* **6**, 339). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol).

[3.5-Dijod-2-oxy-benzal]-anilin $C_{13}H_9ONI_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Beim Zusammengießen der alkoh. Lösungen von 3.5-Dijod-salicylaldehyd (vgl. HENRY, SHARP, *Soc.* **121** [1922], 1057; in Bd. VIII, S. 56, als x.x-Dijod-salicylaldehyd angeführt) und Anilin (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 121). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 147,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr leicht in Benzol (SEI.).

[3-Oxy-benzal]-anilin, 3-Oxy-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von 3-Oxy-benzaldehyd mit Anilin und Wasser bei 35—40° (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 112). — Mikroskopische Prismen und Täfelchen (aus Benzol). F: 90,5—91° (BAM., M.), 92—93° (BAYER & Co., D. R. P. 105006; *C.* **1896** II, 1078). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Ligroin und Wasser, sehr wenig in kaltem Benzol (BAM., M.).

[3-Methoxy-benzal]-anilin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und Anilin (FREUND, BECKER, *B.* **36**, 1538). — Dickes Öl. Kp_{18}: 223—225°. — Das Produkt der Einw. von siedendem CH_3I liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure 3-Methoxy-benzaldehyd, sowie Spuren von 3-Oxy-benzaldehyd.

[4.α-Dioxy-benzyl]-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-anilin $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Schütteln der Lösung von salzsaurem Anilin in wenig Wasser mit 4-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure; man trägt das

entstandene Hydrochlorid in verd. Sodalösung bei 0° ein (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 991). — F: 170—175°. Zersetzt sich an der Luft allmählich in [4-Oxy-benzal]-anilin (s. u.) und Wasser. — $C_{13}H_{13}O_2N$ + HCl. Hellgelbe Nadeln (aus 20%iger Salzsäure). F: 215—217°. — Platindoppelsalz. Dunkelgelbe Nadeln. F: 208—210°.

[4-Oxy-benzal]-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Eindampfen einer äther. Lösung von 3 Tln. Anilin und 4 Tln. 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) (HERZFELD, *B.* **10**, 1271). — Hellgelbe Krystalle. F: 190—191°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Äther.

Anisal-anilin, Anisaldehyd-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Anisaldehyd in dem fünffachen Volumen Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Anilin (OTT, *M.* **26**, 340; vgl. SCHIFF, *A.* **150**, 195 Anm.; KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2606). — Krystallisiert aus Alkohol in Prismen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 60—62° (O.); krystallisiert aus Ligroin in dünnen rechteckigen Blättchen, die allmählich in monoklin prismatische (JAEGER, *B.* **40**, 3474) Krystalle übergehen; beide Modifikationen schmelzen bei 63° (ANSELMINO, *B.* **40**, 3474). Leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser (O.). — Gibt bei der elektrochemischen Reduktion in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat unter Anwendung von konz. Sodalösung als Anodenflüssigkeit das [4-Methoxy-benzyl]-anilin (Syst. No. 1855) (BRAND, *B.* **42**, 3462). Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin Anisaldehydphenylhydrazon (Syst. No. 1985) und Anilin; analog wirken andere Hydrazine (O.).

$C_{14}H_{13}ON$ + HCl. Schwefelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 114° (POPE, FLEMING, *Soc.* **93**, 1916). — $C_{14}H_{13}ON$ + HI. Gelbe büschelförmige Stäbchen (aus Alkohol); blaßgelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 183—184°; löslich in Aceton, Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin (FREUND, BECKER, *B.* **36**, 1539).

N-Phenyl-isoanisaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N\overset{}{\underset{O}{<>}}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

Äthylenglykol-bis-[4-phenyliminomethyl-phenyläther], O.O'-Äthylen-bis-[(4-oxy-benzal)-anilin] $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim kurzen Kochen der alkoh. Lösung von Äthylenglykol-bis-[4-formyl-phenyläther] (Bd. VIII, S. 73) mit Anilin (GATTERMANN, *A.* **357**, 375). — Blätter. F: 183—184°. Nicht umkrystallisierbar.

[3-Brom-4-oxy-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Aus 3-Brom-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 82) und Anilin (PAAL, *B.* **28**, 2410). — Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt.

[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-anilin $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Aufkochen der alkoh. Lösung von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 82) mit Anilin (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* **28**, 3235). Bei 1—2-tägigem Stehen von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 408) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Äther (AUWERS, DOMBROWSKI, *B.* **41**, 1055). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 C_2H_6O in metallvioletten Schuppen, aus Äther in roten Krystallen ohne Solvens; F: 147°; leicht löslich in heißem Alkohol usw., außer in Ligroin (P., K.).

[3-Jod-4-methoxy-benzal]-anilin $C_{14}H_{12}ONI = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Abkühlen der konz. Lösung von 3-Jod-anisaldehyd (Bd. VIII, S. 83) und Anilin in verd. Alkohol (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 146). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 107—108°. Unlöslich in Wasser.

[3.5-Dijod-4-oxy-benzal]-anilin $C_{13}H_9ONI_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd mit Anilin für sich oder in konz. alkoh. oder äther. Lösung (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2304). — Krystallisiert aus Essigester in roten Krystallen, aus Alkohol mit 1 C_2H_6O in metallischviolettglänzenden Tafeln oder Schuppen (P., M.). F: 166° (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205), 169° (P., M.). Leicht löslich in Essigester, Benzol und verd. Alkalien (P., M.). Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt (P., M.).

Äthylenglykol-bis-[2-methyl-4-phenyliminomethyl-phenyläther], O.O'-Äthylen-bis-[(4-oxy-3-methyl-benzal)-anilin] $C_{30}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylenglykol-bis-[2-methyl-4-formyl-phenyläther] (Bd. VIII, S. 99) und Anilin (GATTERMANN, *A.* **357**, 377). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

[6-Oxy-3-methyl-benzal]-anilin, p-Homosalicylaldehyd-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. Existiert in einer gelben und einer roten Form.

a) Gelbe Form. *B.* Wird erhalten, wenn man 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) mit Anilin in kalter oder heißer alkoh. Lösung mischt und das Reaktionsprodukt rasch

krystallisieren läßt (ANSELMINO, *B.* **38**, 3990, 3994; vgl. MANCHOT, *B.* **43** [1910], 3360, 3361; M., PALMBERG, *A.* **388** [1912], 103). Aus der roten Form durch Schmelzen und rasches Abkühlen der Schmelze (A., *B.* **38**, 3990) oder durch Lösen in Äther oder anderen flüchtigen Lösungsmitteln, Stehenlassen der Lösung und rasches Verdunsten (M., *B.* **43**, 3362). — Rötlichgelbe sechsseitige Tafeln (DEECKE, *B.* **38**, 3995). Rhombisch bipyramidal (H. TRAUBE, SCHMELING, *B.* **40**, 3471). F: 70° (A., *B.* **38**, 3995). $D^{17,4}$: 1,243 (A., *B.* **40**, 3466). Zur Löslichkeit in Alkohol vgl. M., *B.* **43**, 3361. Wärmetönung beim Lösen in Benzol: A., *B.* **40**, 3467. Die trocknen Krystalle färben sich beim langen Liegen ohne Änderung der Form rot (A., *B.* **38**, 3990). Beginnt auch bei langsamem Erwärmen auf ca. 60° sich rot zu färben und geht allmählich in die rote Form über (A., *B.* **38**, 3990). Geht beim Stehen in alkoh. Lösung zum Teil in die rote Form über unter Bildung von Gleichgewichtslösungen (M., *B.* **43**, 3359). Beim Eintragen der gepulverten gelben Form in Phenylisocyanat erhält man den Carbanilsäureester des [6-Oxy-3-methyl-benzal]-anilins (Syst. No. 1625) (A., *B.* **40**, 3469). Zum chemischen Verhalten vgl. ferner A., *B.* **40**, 3468; **41**, 621; M., FURLONG, *B.* **42**, 3034; M., *B.* **43**, 3360.

b) Rote Form. *B.* Wird erhalten, wenn man das Gemisch von 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd mit Anilin in kaltem oder heißem Alkohol stehen und das Reaktionsprodukt langsam auskrystallisieren läßt (ANSELMINO, *B.* **38**, 3990, 3996; vgl. MANCHOT, *B.* **43** [1910], 3360, 3361; M., PALMBERG, *A.* **388** [1912], 103). Aus der gelben Form durch Erhitzen auf eine dem Schmelzpunkt nahe Temperatur (A., *B.* **38**, 3990) oder durch langsames Krystallisieren aus heißer alkoh. Lösung (M., *B.* **43**, 3360). — Orangerote Prismen (DEECKE, *B.* **38**, 3996). Monoklin prismatisch (H. TRAUBE, SCHMELING, *B.* **40**, 3471). F: 74°; Kp: oberhalb 300° (A., *B.* **38**, 3990). $D^{14,4}$: 1,262 (A., *B.* **40**, 3466). Ist schwerer löslich als die gelbe Form (M., *B.* **43**, 3361). Zur Löslichkeit in Alkohol vgl. M., *B.* **43**, 3361. Wärmetönung beim Lösen in Benzol: A., *B.* **40**, 3467. Kann durch Schmelzen und rasches Abkühlen der Schmelze in die gelbe Form übergeführt werden (A., *B.* **38**, 3990). Geht, in Alkohol, Äther usw. gelöst, zum Teil in die gelbe Form über, unter Bildung von Gleichgewichtslösungen (M., *B.* **43**, 3360, 3362). — Die rote Form gibt mit Phenylisocyanat bei 15—20° denselben Carbanilsäureester wie die gelbe Form (A., *B.* **38**, 3991). Löst man die rote Form in Phenylisocyanat bei 50° und läßt 1 Stde. stehen, so erhält man ein gelbes Harz (A., *B.* **40**, 3469). Zum chemischen Verhalten vgl. ferner A., *B.* **40**, 3468; **41**, 621; M., FURLONG, *B.* **42**, 3034; M., *B.* **43**, 3360.

c) Salze des [6-Oxy-3-methyl-benzal]-anilins. $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig oder absol. Alkohol). F: 205° (A., *B.* **38**, 3991, 3996; **40**, 3468). — Pikrat. Scheidet sich aus kalter Lösung als goldgelbes, aus heißer Lösung als orangerotes Krystallpulver aus; durch Krystallisation aus heißem Alkohol erhält man Blättchen, die bei 196° schmelzen (A., *B.* **40**, 3472).

Verbindung $C_{18}H_{19}O_4N$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von [6-Oxy-3-methyl-benzal]-anilin mit Acetanhydrid (ANSELMINO, *B.* **40**, 3468, 3472). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 101°. — Gibt mit Laugen bei längerer Einw. oder in der Wärme Acetanilid und 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd. Wird durch Wasser in Acetanilid und 6-Acetoxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) gespalten.

[6-Methoxy-3-methyl-benzal]-anilin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Lösung von [6-Oxy-3-methyl-benzal]-anilin in alkoh. Natriumäthylatlösung mit Dimethylsulfat bei 40° (ANSELMINO, *B.* **40**, 3468, 3472). Aus 6-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) und Anilin (A.). — Weißgelbe Krystalle (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (JAEGER, *B.* **40**, 3472). F: 70°. D: 1,166. Unlöslich in Alkalien. Wird durch Säuren unter Gelbfärbung gespalten. Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ (Syst. No. 1855) überführen.

[2-Oxy-4-methyl-benzal]-anilin, α-m-Homosalicylaldehyd-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 101) und Anilin (ANSELMINO, *B.* **38**, 3992, 3997). — Aus der Lösung in Petroläther krystallisieren bei raschem Abkühlen farblose Nadeln, die nach dem Abfiltrieren sich bald braungelb bis braun färben, beim Stehen mit der Mutterlauge sich in grüngelbe Prismen umwandeln. F: 93°.

N-Phenyl-2-oxy-4-methyl-isobenzaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N \underset{O}{\diagdown\diagup} CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ s. Syst. No. 4221.

[4.α-Dioxy-2.5-dimethyl-benzyl]-anilin $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen des 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyds (Bd. VIII, S. 114) in alkoh. Lösung mit Anilin in Gegenwart von Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 324). — $C_{15}H_{17}O_2N + HCl$. Rote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 240°.

[4-Oxy-2.5-dimethyl-benzal]-anilin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 114) und Anilin (G., *A.* **357**, 324). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

[3-Nitro-4-oxy-2.5-dimethyl-benzal]-anilin $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 114) mit Anilin (G., *A.* **357**, 326). — Rubinrote Krystalle mit blauer Fluorescenz (aus Alkohol). F: 136°.

[6-Oxy-3-tert.-butyl-benzal]-anilin $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 124) mit Anilin (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **16**, 635). — Tafeln. F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Petroläther.

[4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzal]-anilin, p-Thymotinaldehyd-anil $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt p-Thymotinaldehyd (Bd. VIII, S. 124) mit 1 Mol.-Gew. Anilin, wäscht das Produkt mit heißem Ligroin und krystallisiert es aus siedendem Ligroin unter Zusatz einiger Tropfen absol. Alkohols (KOBEK, *B.* **16**, 2097). — Hellgelbe Nadeln. F: 142°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

[4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-benzal]-anilin, p-Thymotinaldehyd-methyläther-anil $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Methyläthers des p-Thymotinaldehyds mit Anilin (KOBEK, *B.* **16**, 2099). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol usw.

4-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{17}ON =$
$C_6H_5 \cdot N:CH \cdot (HO)C_6H_2 \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle$. *B.* Aus 4-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 135) und Anilin (GATTERMANN, *A.* **357**, 333). — Gelbe bis orangerote Tafeln (aus Alkohol). F: 189°.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) (Bd. VIII, S. 143) mit Anilin in Alkohol (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 286). Beim Erwärmen des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) mit Anilin (KNOEVENAGEL, SCHROETER, *B.* **37**, 4488). — Krystallisiert aus Amylalkohol oder nicht zu viel Wasser enthaltendem Äthylalkohol wasserfrei in gelben Blättchen, aus stark wasserhaltigem Äthylalkohol in gelben Nadeln, die 2 Mol. H_2O enthalten und beim Trocknen im Exsiccator wasserfrei werden (M., *A.* **388** [1912], 114, 115; vgl. G., v. H.; KN., SCH.). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt gegen 99° (G., v. H.; vgl. M., *A.* **368**, 117; BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] **13** II, 545; *G.* **35** II, 43).

2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (Bd. X, S. 969) mit Anilin (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 310). — Kp_{10}: 262—265°.

4-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 146) mit Anilin in alkoh. Lösung (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133°.

4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Beim Kochen von [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (Bd. X, S. 969) mit Anilin (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 307). — Kp_{10}: 269°.

4-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [4-Äthoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure und Anilin (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 811). — Gelbe Körner. F: 72°.

Trimethylenglykol-bis-[4-phenyliminomethyl-naphthyl-(1)-äther], O.O'-Trimethylen-bis-[4-oxy-naphthaldehyd-(1)-anil] $C_{37}H_{30}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Trimethylenglykol-bis-[4-formyl-naphthyl-(1)-äthers] (Bd. VIII, S. 147) mit überschüssigem Anilin (GATTERMANN, *A.* **357**, 380). — Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 188—189°.

3-Brom-4-oxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. *B.* Aus 3-Brom-4-oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 148) und Anilin in siedendem Alkohol (GATTERMANN, *A.* **357**, 332). — Grün und rot fluorescierende Blättchen. F: 180° (Zers.).

2-Oxy-benzophenon-anil $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei 2- bis 3-stdg. Erhitzen von 2-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 155) mit Anilin auf 190—200°

(GRAEBE, KELLER, *B.* 32, 1684). — Goldgelbe Säulen (aus Alkohol). F: 138,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in alkoh. Kalilauge und verd. Salzsäure. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in 2-Oxy-benzophenon und Anilin.

2-Methoxy-benzophenon-anil $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 2-Methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 156) mit 3 Tln. Anilin auf 200° (GR., K., *B.* 32, 1685). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77°.

2-Acetoxy-benzophenon-anil $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von [2-Oxy-benzophenon]-anil mit Essigsäureanhydrid (GR., K., *B.* 32, 1684). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 129°. — $C_{21}H_{17}O_2N + HCl$. Gelb. Zerfällt durch Kochen mit Wasser in 2-Oxy-benzophenon, Anilin und Essigsäure.

Dithio-bis-[acetylacetonmonoanil] $C_{22}H_{24}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)$ $S\cdot S\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Dithio-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 852) mit 2 Mol.-Gew. Anilin im Wasserbade (VAILLANT, *Bl.* [3] 19, 693). Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von S_2Cl_2 auf Acetylaceton-monoanil (S. 204) in Chloroform (V.). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol), die sich von 120° an bräunen und bei 168° schmelzen. — $C_{22}H_{24}O_2N_2S_2 + 2\,HCl$. Krystalle. Löslich in Wasser. Leicht sublimierbar.

2.3.5-Trichlor-6-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5-Trichlor-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6)-anil-(6) bezw. 3.5.6-Trichlor-2-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.5.6-Trichlor-3-anilino-4-methyl-chinol[1]) $C_{13}H_{10}O_2NCl_3 = OC\langle{}^{CHCl\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}_{CCl:CCl}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{OH}$ bezw. $OC\langle{}^{CCl:C(NH\cdot C_6H_5)}_{CCl:CCl}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{OH}$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinol (Bd. VIII, S. 18) und Anilin in siedender benzolischer Lösung (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* 326, 302). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Benzin, unverändert löslich in Alkali und (mit orangeroter Farbe) in konz. Schwefelsäure.

3-Chlor-2.5-dibrom-6-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4), 3-Chlor-2.5-dibrom-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6)-anil-(6) bezw. 5-Chlor-3.6-dibrom-2-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 6-Chlor-2.5-dibrom-3-anilino-4-methyl-chinol[1]) $C_{13}H_{10}O_2NClBr_2 = OC\langle{}^{CHBr\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}_{CCl:CBr}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{OH}$ bezw. $OC\langle{}^{CBr:C(NH\cdot C_6H_5)}_{CCl:CBr}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{OH}$. *B.* Beim Erwärmen der Lösung von 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-methyl-chinol (Bd. VIII, S. 19) in Eisessig mit Anilin (ZINCKE, BUFF, *A.* 341, 338). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 197°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Soda und Ätzkali.

2.3.5-Tribrom-6-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6)-anil-(6) bezw. 3.5.6-Tribrom-2-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.5.6-Tribrom-3-anilino-4-methyl-chinol[1]) $C_{13}H_{10}O_2NBr_3 = OC\langle{}^{CHBr\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}_{CBr:CBr}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{OH}$ bezw. $OC\langle{}^{CBr:C(NH\cdot C_6H_5)}_{CBr:CBr}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{OH}$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol (Bd. VIII, S. 20) und Anilin in Eisessig (Z., B., *A.* 341, 333). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 206°. Schwer löslich in Alkohol Eisessig und Benzol in der Kälte.

Acetylderivat $C_{15}H_{12}O_3NBr_3 = C_{13}H_9O_2NBr_3(CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-3-anilino-4-methyl-chinol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A.* 341, 334). — Grünlich gelbe Nadeln (aus Eisessig). Wird am Licht orangerot. Zersetzt sich bei 170—190°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig in der Kälte.

1¹-Chlor-2.3.5-tribrom-6-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4), 1¹-Chlor-2.3.5-tribrom-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6)-anil-(6) bezw. 1¹-Chlor-3.5.6-tribrom-2-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.5.6-Tribrom-3-anilino-4-chlormethyl-chinol[1]) $C_{13}H_9O_2NClBr_3 =$ $OC\langle{}^{CHBr\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}_{CBr:CBr}\rangle C\langle{}^{CH_2Cl}_{OH}$ bezw. $OC\langle{}^{CBr:C(NH\cdot C_6H_5)}_{CBr:CBr}\rangle C\langle{}^{CH_2Cl}_{OH}$. *B.* Beim Stehen von 2.3.5.6-Tetrabrom-4-chlormethyl-chinol (Bd. VIII, S. 20) mit Anilin (ZINCKE,

[1]) Bezifferung von Chinol in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 16.

Böttcher, *A.* **343**, 131). — Gelbrote Nadeln (aus Toluol). F: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Benzol.

3.4.6-Tribrom-5-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(3)-ol-(1)-on-(2), 3.4.6-Tribrom-1-methyl-cyclohexen-(3)-ol-(1)-dion-(2.5)-anil-(5) bezw. **2.4.5-Tribrom-3-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-on-(6), 3.5.6-Tribrom-4-anilino-2-methyl-o-chinol**[1] $C_{13}H_{10}O_2NBr_3 = BrC\lessgtr^{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CHBr}_{CBr\cdot CO}\!>C\!<^{CH_3}_{OH}$ bezw. $BrC\lessgtr^{C(NH\cdot C_6H_5):CBr}_{CBr\cdot CO}\!>C\!<^{CH_3}_{OH}$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-2-methyl-o-chinol (Bd. VIII, S. 17) und Anilin (Zincke, Klostermann, *B.* **40**, 683). — Blättchen (aus Benzol-Benzin). F: 160—161°.

Verbindung $C_{12}H_9O_6N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2(:N\cdot OH)_2$ (?) s. Bd. VII, S. 609, Zeile 6 v. o.

2-Oxy-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) bezw. **4-Anilino-o-chinon-oxim-(1)** bezw. **4-Nitroso-3-oxy-diphenylamin** $C_{12}H_{10}O_2N_2 =$
$C_6H_5\cdot N:C\!<^{CH:C(OH)}_{CH:CH}\!>C:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C\!<^{CH\cdot CO}_{CH:CH}\!>C:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot NO$ (Benzolring mit OH). *B.* Bei eintägigem Stehen eines Gemisches aus 1 Tl. 3-Phenylnitrosamino-phenol (Syst. No. 1840) mit 2 Tl. absol. Alkohol, 7 Tln. Äther und 1 Tl. alkoh. Salzsäure; man zerlegt das ausgeschiedene Salz mit Natronlauge und fällt die alkal. Lösung durch CO_2 (Kohler, *B.* **21**, 909). — Rote Nadeln (aus Benzol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin. — Bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge entweicht Anilin. Wird von Zinn + Salzsäure zu 2-Amino-5-anilino-phenol (Syst. No. 1854) reduziert. Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin resultiert Oxyazophenin $C_6H_5\cdot N:C\!<^{C(NH\cdot C_6H_5):C(OH)}_{CH:C(NH\cdot C_6H_5)}\!>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1878).

[2.4.α-Trioxy-benzyl]-anilin, Resorcylaldehyd-anilin $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim 12-stdg. Stehen von Resorcin mit Formanilid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid in Äther oder beim Behandeln von [2.4-Dioxy-benzal]-anilin (s. u.) mit warmer 18%iger Salzsäure; man trägt das entstandene Hydrochlorid in Natriumacetatlösung bei 0° ein (Dimroth, Zoeppritz, *B.* **35**, 994, 995). Das Hydrochlorid entsteht auch beim Versetzen einer heißen wäßr. Lösung von Resorcylaldehyd (Bd. VIII, S. 241) mit einer Lösung von Anilin in verd. Salzsäure (Gattermann, *A.* **357**, 336). — Gelbe Krystalle. F: 110° (D., Z.). — Verliert im Vakuum über H_2SO_4 1 Mol. H_2O unter Bildung von [2.4-Dioxy-benzal]-anilin (s. u.) (D., Z.). — $C_{13}H_{13}O_3N + HCl$. Prismen (aus warmer verd. Salzsäure). F: 140—141° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (D., Z.). Läßt sich mit $5^1/_2$iger Salzsäure ohne Zersetzung einige Zeit kochen (D., Z.). Löslich in kalter verd. Natronlauge ohne Zersetzung mit dunkelgelber Farbe; beim Erhitzen erfolgt Spaltung in Resorcylaldehyd und Anilin (D., Z.).

[2.4-Dioxy-benzal]-anilin, Resorcylaldehyd-anil $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Resorcylaldehyd und Anilin (Gattermann, *A.* **357**, 336). Durch Wasserabspaltung aus Resorcylaldehyd-anilin (s. o.) im Vakuum über Schwefelsäure (Dimroth, Zoeppritz, *B.* **35**, 995). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125—126° (D., Z.), 131° (G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser (D., Z.). — Liefert mit 18%iger Salzsäure das Hydrochlorid des Resorcylaldehyd-anilins (s. o.). (D., Z.).

[2.5-Dioxy-benzal]-anilin, Gentisinaldehyd-anil $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Gentisinaldehyd (Bd. VIII, S. 244) und Anilin (Tiemann, Müller, *B.* **14**, 1987). — Rote flache Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rasch verschwindende grüne Färbung.

[2-Oxy-5-methoxy-benzal]-anilin, Gentisinaldehyd-5-methyläther-anil $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Gentisinaldehyd-5-methyläther (Bd. VIII, S. 244) mit 0,62 Tln. Anilin und Alkohol (Tiemann, Müller, *B.* **14**, 1992). — Rote Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 59°.

[2.5-Dimethoxy-benzal]-anilin, Gentisinaldehyd-dimethyläther-anil $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Gentisinaldehyd-dimethyläther und Anilin bei 100°

[1]) Bezifferung von o-Chinol in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 16.

(Kauffmann, Burr, *B.* **40**, 2357). — Stark lichtbrechendes, dickes gelbes Öl. Kp_{20}: 239°. D_{22}^{22}: 1,1422. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in organischen Mitteln.

[α-Oxy-3.4-dimethoxy-benzyl]-anilin, Veratrumaldehyd-anilin $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) in Alkohol mit Anilin bei Gegenwart von Salzsäure (Gattermann, *A.* **357**, 368). — $C_{15}H_{17}O_3N + HCl$. Hellgelbe Nadeln. F: 112°.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-anilin, Vanillin-anil $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Vanillin in wenig Alkohol mit der molekularen Menge Anilin (Ott, *M.* **26**, 342). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Die wäßr. und die alkoh. Lösung sind gelb. — Liefert bei der Einw. von Phenylhydrazin Vanillinphenylhydrazon (Syst. No. 1997) und Anilin. Analog reagieren andere Hydrazine.

N-Phenyl-vanillinisoxim $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N \underset{O}{<\!\!>} CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4247.

Trimethylenglykol-bis-[2-methoxy-4-phenyliminomethyl-phenyläther], Dianil des Trimethylen-di-vanillins $C_{31}H_{30}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus Trimethylen-di-vanillin (Bd. VIII, S. 257) und Anilin (Gattermann, *A.* **357**, 382). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°.

[4.6-Dioxy-2-methyl-benzal]-anilin, Orcylaldehyd-anil $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen der warmen konz. Lösung von Orcylaldehyd (Bd. VIII, S. 276) in absol. Alkohol mit Anilin (Tiemann, Helkenberg, *B.* **12**, 1002). — Gelbe Prismen. F: 125—126°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

2-Äthoxy-β-phenylimino-butyrophenon bezw. **2-Äthoxy-ω-[α-anilino-äthyliden]-acetophenon** $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH:CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des 2-Äthoxy-benzoylacetons (Bd. VIII, S. 292) mit Anilin und Eisessig im Wasserbade (Besthorn, Banzhaf, Jaeglé, *B.* **27**, 3037; Höchster Farbw., D.R.P. 79173; *Frdl.* **4**, 1142). — Bernsteingelbe Prismen (aus Alkohol). F: 110—111°. — Beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 50° entsteht (neben einer stickstoffreien Sulfonsäure) 2-Methyl-4-[äthoxy-sulfo-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3380).

3-Methoxy-β-phenylimino-butyrophenon bezw. **3-Methoxy-ω-[α-anilino-äthyliden]-acetophenon** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des 3-Methoxy-benzoylacetons (Bd. VIII, S. 292) mit Anilin in Eisessig im Wasserbade (Be., Ba., Jae., *B.* **27**, 3042; H. F., D.R.P. 79173; *Frdl.* **4**, 1141). — Bernsteingelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade zwei 2-Methyl-4-[methoxy-sulfo-phenyl]-chinoline (Syst. No. 3380).

4-Methoxy-β-phenylimino-butyrophenon bezw. **4-Methoxy-ω-[α-anilino-äthyliden]-acetophenon** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2 g der Natriumverbindung des 4-Methoxy-benzoylacetons mit 1 g Anilin und 4 ccm Eisessig (Besthorn, Jaeglé, *B.* **27**, 910). — Hellgelbe Krystalle. F: 111—112°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol usw. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht als Hauptprodukt 2-Methyl-4-[methoxy-sulfo-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3380).

4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \langle \begin{array}{l} CO — C:N \cdot C_6H_5 \\ C(OH):CH \end{array}$. Vgl. hierzu 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4 \langle \begin{array}{l} CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot CH \end{array}$, Syst. No. 1874.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \langle \begin{array}{l} CO — C \cdot OH \\ C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH \end{array}$ bezw. $C_6H_4 \langle \begin{array}{l} CO — CO \\ C(NH \cdot C_6H_5):CH \end{array}$. *B.* Aus 1.1-Dichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Bd. VII, S. 386) und Anilin in alkoh. Lösung (Zincke, Kegel, *B.* **21**, 3541). Beim Vermischen einer alkoh. Lösung von 1 Tl. β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit einer alkoh. Lösung von $1^1/_2$ Tln. Anilin (Liebermann, *B.* **14**, 1314; Liebermann, Jacobson, *A.* **211**, 75; Zincke, *B.* **14**, 1494). Beim Versetzen einer warmen

alkoh. Lösung von 1 Tl. Naphthochinon-1.2-chlorimid-(1) (Bd. VII, S. 712) mit $1^1/_2$—2 Tln. Anilin (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 242). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes von Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) mit Anilin (BÖNIGER, *B.* **27**, 25; Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D.R.P. 109273; *Frdl.* **5**, 347). Bei der Einw. von Anilin auf Diketotetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CH\\CO-CH\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2480) in verd. Essigsäure (Z., *B.* **25**, 3606). — Rote, gold- bis grünglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 235°, schmilzt bei 245—250° (Z., *B.* **14**, 1494); schmilzt oberhalb 240° (L., J.), bei 265° (F., R.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (Z., *B.* **14**, 1494; L., J.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und in heißem Benzol, viel leichter in heißem Eisessig (Z., *B.* **14**, 1494). Löst sich unzersetzt in kalten konz. Mineralsäuren (Z., *B.* **14**, 1494; L., J.). Löslich in kalten wäßr. Alkalien [Unterschied von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)] (L., J.). Verhält sich wie eine schwache Säure: bildet Salze (Z., *B.* **14**, 1495). — Leitet man nitrose Dämpfe in die alkoh. Suspension des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) und unterbricht das Einleiten, bevor eine vollständige Lösung des Anils erfolgt ist, so erhält man eine farblose Verbindung, die beim Erhitzen unter Abgabe von Alkohol in die rote Verbindung $C_{32}H_{18}O_6N_4$ (s. u.) übergeht; letztere Verbindung entsteht direkt, wenn man das Einleiten der nitrosen Dämpfe fortsetzt, oder wenn man das Anil mit Alkohol und Essigsäure übergießt und dann nitrose Dämpfe einleitet (Z., *B.* **15**, 284; vgl. Z., *B.* **15**, 1972 Anm.). 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) wird von SO_2 selbst in der Wärme nicht reduziert (L., J.). Brom, in Gegenwart von CS_2, erzeugt ein Additionsprodukt, das sich unter Bildung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4) (Syst. No. 1670) zerlegt (Z., *B.* **15**, 283). Bei längerem Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit Salzsäure erfolgt Zersetzung in Anilin und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) (L., J.). Bei längerem Kochen mit Eisessig erfolgt ebenfalls zunächst Bildung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4), das sich mit dem gleichzeitig entstandenen Anilin zu 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) umsetzt (Z., *B.* **14**, 1494, 1496; vgl. L., J.). Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit Eisessig auf 140—150° erhält man neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) noch etwas 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Z., *B.* **14**, 1496). Dieselbe Umwandlung erfolgt auch beim Kochen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (Z., *B.* **14**, 1496). Auch beim Kochen der alkoh. Lösung mit Äthylbromid oder Äthyljodid erfolgt fast ausschließlich Bildung von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4), in geringem Betrage Bildung von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874) (Z., *B.* **15**, 282 Anm.). Das Silbersalz des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) liefert mit Äthylbromid das 2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 225); daneben entstehen auch 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) und 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Z., *B.* **15**, 282). Die Einführung von Säureradikalen gelingt nicht (Z., *B.* **14**, 1495; **15**, 280); bei der Einw. von Essigsäureanhydrid erhält man 2-Anilino-naphthochinon-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und Acetanilid; beim Behandeln des Silbersalzes mit Acetylchlorid, Acetylbromid oder Benzoylchlorid entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Z., *B.* **15**, 280 Anm.). Beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung wird 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) gebildet (Z., *B.* **15**, 481). Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 45370; *Frdl.* **2**, 203). Phenylrosindulin erhält man auch beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) in alkoh. Lösung mit 2-Amino-diphenylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79564; *Frdl.* **4**, 439); analoge Rosindulinfarbstoffe erhält man aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit anderen N-monosubstituierten o-Diaminen, so mit 4-Chlor-1-amino-2-methylamino-benzol (KEHRMANN, MÜLLER, *B.* **34**, 1097), mit 3-Amino-4-methylamino-toluol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 71665; *Frdl.* **3**, 354), mit 6-Amino-3-methyl-diphenylamin (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* **26**, 581), mit 2-Amino-4.4'-dimethyl-diphenylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79564; *Frdl.* **4**, 438), mit 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 79953; *Frdl.* **4**, 440).

Salze: ZINCKE, *B.* **14**, 1495; **15**, 279 Anm. 2. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Alkalilauge. — $AgC_{16}H_{10}O_2N$. Braunroter Niederschlag. Unlöslich in heißem Alkohol. — $Ca(C_{16}H_{10}O_2N)_2$. Gleicht dem Bariumsalz. — $Ba(C_{16}H_{10}O_2N)_2$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser. — Das Zinksalz krystallisiert in Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind. — Das Quecksilbersalz krystallisiert in Blättchen.

Verbindung $C_{32}H_{18}O_6N_4$. Zur Zusammensetzung vgl. ZINCKE, BRAUNS, *B.* **15**, 1972 Anm. — *B.* Leitet man nitrose Dämpfe zu in Alkohol verteiltem 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), unterbricht das Einleiten, ehe völlige Lösung erfolgt ist, und läßt in der Kälte stehen, so scheiden sich farblose Nadeln einer alkoholhaltigen Verbindung aus, die beim Erwärmen oder Umkrystallisieren aus Eisessig Alkohol verliert und die rote Verbindung $C_{32}H_{18}O_6N_4$ hinterläßt; diese erhält man auch sofort, wenn man 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit Alkohol und Essigsäure übergießt und nitrose Dämpfe einleitet (ZINCKE, *B.* **15**, 284). —

Rote Nadeln. Löst sich sehr wenig in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heißer Essigsäure. Unlöslich in NH_3 und Soda. Wird von Natronlauge in eine gelbe Verbindung umgewandelt, die aus Alkohol in feinen, schwefelgelben Nadeln krystallisiert und bei 217° schmilzt.

Verbindung $C_{32}H_{22}O_4N_4$. Zur Zusammensetzung vgl. ZINCKE, BRAUNS, *B.* **15**, 1972 Anm. — *B.* Man erwärmt die rote Verbindung $C_{32}H_{18}O_6N_4$ (S. 224) mit einer Kaliumdisulfitlösung bis zur Lösung und säuert mit Schwefelsäure an (ZINCKE, *B.* **15**, 285). — Blaue Flocken. Gleicht getrocknet dem Indigo. Löst sich wenig in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißer Essigsäure. Liefert mit Säuren unbeständige Salze (das salzsaure Salz bildet dunkle Nadeln). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, das aus Alkohol in goldgelben Blättern krystallisiert und bei 215° schmilzt.

Verbindung $C_{32}H_{18}O_4N_4$. Zur Zusammensetzung vgl. ZINCKE, BRAUNS, *B.* **15**, 1972 Anm. — *B.* Beim Erwärmen der blauen Verbindung $C_{32}H_{22}O_4N_4$ (s. o.) in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure (ZINCKE, *B.* **15**, 285). — Gelbrote Blättchen oder Nadeln (aus heißer Essigsäure). Schmilzt gegen 275°. Wird von reduzierenden Mitteln in die blaue Verbindung $C_{32}H_{22}O_4N_4$ zurückverwandelt.

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot O\cdot CH_3\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) und CH_3I (ZINCKE, *B.* **15**, 282). — Gelbe Nadeln. F: 150—151°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther. — Geht beim Erwärmen seiner essigsauren Lösung in 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874) und 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) über.

2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot O\cdot C_2H_5\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus dem Silber- oder Natriumsalz des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) mit C_2H_5I (Z., *B.* **15**, 282). — Orangegelbe Prismen oder Säulen. F: 104°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Benzin. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und eine in Nadeln krystallisierende, bei 106° schmelzende Verbindung. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird eine bei 105—106° schmelzende Verbindung erhalten.

2-Propyloxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) mit Propylbromid (Z., *B.* **15**, 283). — F: 103—104°.

2-Isopropyloxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot O\cdot CH(CH_3)_2\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) mit Isopropylbromid (Z., *B.* **15**, 283). — Rötlichgelbe Krystalle. F: 99—100°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure bei 111—113° schmelzende gelbe Nadeln und beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4).

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **3-Chlor-4-anilino-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CCl\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\ C(NH\cdot C_6H_5):CCl\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen der heißen essigsauren oder alkoh. Lösung von 1.1.3-Trichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Bd. VII, S. 386) mit Anilin (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3545). Aus 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 720) oder 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) und Anilin in Alkohol (ZINCKE, *B.* **19**, 2499). Aus 3-Chlor-4-brom-naphthochinon-(1.2) und Anilin in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2413). — Dunkle metallglänzende Blätter (Z.); tiefbraune goldglänzende Nadeln (aus Eisessig) (H.). F: 253° (Z.), 250—252° (H.).

3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **3-Brom-4-anilino-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CBr\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\ C(NH\cdot C_6H_5):CBr\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Brom-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 722) mit Anilin (ZINCKE, *B.* **19**, 2496; BRÖMMEL, *B.* **21**, 390). — Gegen Alkali beständig (B.).

3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **3-Nitro-4-anilino-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot NO_2\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\ C(NH\cdot C_6H_5):C\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (s. bei Anilin, S. 133) bei kurzem Kochen

einer alkoh. Lösung von 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 723) mit 2—3 Mol.-Gew. Anilin (KORN, *B.* 17, 908; BRAUNS, *B.* 17, 1133). — Rote glänzende Nadeln (aus Xylol). F: 253° (K.), 246—248° (B.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Xylol (K.), löslich in heißem Essigsäureanhydrid (B.). Löslich in verd. kalten Alkalien (K.). Wird von salpetriger Säure nicht verändert (B.).

2.6-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 310) und Anilin (GATTERMANN, *A.* 357, 343). — Orangerote Nadeln mit grünem Glanz (aus Alkohol). Zerfließt bei 215°; ist bei 235° noch nicht völlig geschmolsen.

2.7-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 310) und Anilin (G., *A.* 357, 343). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 195—196°.

4.8-Dioxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4.8-Dioxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 310) mit Anilin in alkoh. Lösung (G., *A.* 357, 342). — Dunkelrote Krystalle. F: 195—196°.

2.5-Dimethoxy-benzophenon-anil $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man trägt 15 g $\alpha.\alpha$-Dichlor-2.5-dimethoxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 994) allmählich in 19 g Anilin ein und erhitzt dann auf 100° (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* 344, 53). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Wird schon in der Kälte durch verd. Salzsäure gespalten.

α-Oxy-2.4'-diacetoxy-α-anilino-diphenylmethan $C_{23}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von 18%iger Salzsäure auf 2.4'-Diacetoxy-benzophenon-anil (s. u.) (GRAEBE, KELLER, *B.* 32, 1686; vgl. DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* 35, 992). — $C_{23}H_{21}O_5N + HCl$. Hellgelb.

2.4'-Dioxy-benzophenon-anil $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Durch 3-stündiges Erhitzen gleicher Teile 2.4'-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 315) und Anilin auf 190—200° (GRAEBE, KELLER, *B.* 32, 1685). — Dunkelgelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 214°.

2.4'-Diacetoxy-benzophenon-anil $C_{23}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4'-Dioxy-benzophenon-anil mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, KELLER, *B.* 32, 1686). — Grünlichgelb.

2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 5 g Anthrachinon-(1.2) (Bd. VII, S. 780) mit 30 g Anilin bei gewöhnlicher Temperatur und läßt unter Luftzutritt stehen (LAGODZINSKI, *A.* 344, 85). — Rote verfilzte Nadeln (aus Benzol) mit 1 Mol. Benzol. Zersetzt sich gegen 255°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Leicht löslich in verd. Lauge; die Alkalisalze sind orangegelb. Bildet eine additionelle Verbindung mit 1 Mol. Eisessig. Wird durch Salzsäure bei 150° in 2-Oxy-anthrachinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 337) und Anilin gespalten. — Verbindung mit Essigsäure $C_{20}H_{13}O_2N + C_2H_4O_2$. Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 250° noch nicht; ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig; löslich in verd. Alkali mit orangegelber Farbe (L., *A.* 344, 87).

[Formel: C_6H_4-Ring ankondensiert an Ring mit CO, C·OH, CH, $C(:N\cdot C_6H_5)$]

2-Methoxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) $C_{21}H_{15}O_2N = C_{10}H_5 \langle {CO \text{———} C\cdot O\cdot CH_3 \atop C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH} \rangle$. *B.* Beim Versetzen der warmen Lösung von 2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) in Alkohol und 30%iger Kalilauge mit Dimethylsulfat (L., *A.* 344, 88). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, unlöslich in verd. Alkali.

$\gamma.\delta$-Bis-phenylimino-δ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-butylen $C_{29}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylbenzoyl (Bd. VII, S. 677), Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Anilin in Alkohol im Wasserbade (BORSCHE, TITSINGH, *B.* 42, 4285). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

$\gamma.\delta$-Bis-phenylimino-α-phenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-α-butylen $C_{29}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylanisoyl (Bd. VIII, S. 288), Benzaldehyd und Anilin in Alkohol im Wasserbade (B., T., *B.* 42, 4286). — Nadeln. F: 203°. Kaum löslich in warmem Alkohol und Essigsäure.

4-Oxy-3-phenyl-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{22}H_{15}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{---}C:N\cdot C_6H_5\\ C(OH):C\cdot C_6H_5\end{matrix}$.
Vgl. hierzu 3-Anilino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$, Syst. No. 1874.

α-Acetoxy-γ.δ-bis-phenylimino-α.δ-diphenyl-β-benzal-butan $C_{37}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Bis-[phenylimino]-α-phenyl-γ.γ-bis-[α-oxy-benzyl]-propan (S. 228) beim Kochen mit Natriumacetat und Acetanhydrid (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4285). — Weiße Nadeln. F: 273°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäure.

3-Chlor-2.5-dioxy-chinon-(1.4)-anil-(4 oder 1) $C_{12}H_8O_3NCl =$
$C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}CCl:C(OH)\\ C(OH):CH\end{matrix}>CO$ oder $C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}C(OH):CCl\\ CH:C(OH)\end{matrix}>CO$ s. 6 oder 3-Chlor-2-oxy-5-anilino-chinon-(1.4) $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}CCl\cdot CO\\ CO\cdot CH\end{matrix}>C(OH)$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}CO\cdot CCl\\ CH\cdot CO\end{matrix}>C(OH)$, Syst. No. 1878.

[2.3.4.α-Tetraoxy-benzyl]-anilin, Pyrogallolaldehyd-anilin $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Pyrogallolaldehyd (Bd. VIII, S. 388) in verd. Salzsäure mit salzsaurem Anilin (GATTERMANN, *A.* **357**, 344). Beim Stehenlassen von Pyrogallol mit Formanilid in absol.-äther. Lösung in Gegenwart von $POCl_3$; man trägt das ausgeschiedene Hydrochlorid in eiskalte Natriumacetatlösung ein (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 997). — Rote Prismen. F: 179—180° (D., Z.). — Verliert im Vakuumexsiccator 1 Mol. H_2O unter Bildung von [2.3.4-Trioxy-benzal]-anilin (s. u.) (D., Z.). — $C_{13}H_{13}O_4N + HCl$. Gelbe Prismen, bezw. Nadeln von blauviolettem Oberflächenglanz (aus warmer Salzsäure). Enthält 2 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum über H_2SO_4 entweicht (D., Z.). F: 233—234° (D., Z.), 245° (G.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser [2.3.4-Trioxy-benzal]-anilin (G.). Liefert beim Erwärmen in alkal. Lösung Pyrogallolaldehyd (D., Z.). — $2C_{13}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen mit blauviolettem Oberflächenschimmer. F: 224—226° (D., Z.).

[2.3.4-Trioxy-benzal]-anilin, Pyrogallolaldehyd-anil $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallolaldehyd und Anilin (GATTERMANN, *A.* **357**, 344). Durch Wasserabspaltung aus Pyrogallolaldehyd-anilin (s. o.) im Vakuum über Schwefelsäure (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 997). — Rote Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195° (D., Z.), 198° (G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol (D., Z.).

[α-Oxy-2.4.5-trimethoxy-benzyl]-anilin, Asarylaldehyd-anilin $C_{16}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Anlagerung von salzsaurem Anilin an Asarylaldehyd (Bd. VIII, S. 389) (GATTERMANN, *A.* **357**, 373). — $C_{16}H_{19}O_4N + HCl$. Orangegelbe Nadeln. F: 188°.

4.6-Dioxy-2-methyl-isophthalaldehyd-dianil oder 2.6-Dioxy-4-methyl-isophthalaldehyd-dianil $C_{21}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot N:CH)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$, **α-Orcindialdehyd-dianil**. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von α-Orcindialdehyd (Bd. VIII, S. 403) in absol. Alkohol mit Anilin (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* **12**, 1004). — Gelbes Krystallpulver. F: 281°. Wird von verd. Säuren leicht in Anilin und α-Orcindialdehyd gespalten.

Symm. Dimethyl-bis-[4.6-dioxy-3-(α-phenylimino-äthyl)-phenyl]-azimethylen, Dianil des Resodiacetophenon-monoazins $C_{32}H_{30}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot C(CH_3):N\text{—}]_2$. *B.* Aus dem Monoazin des Resodiacetophenons (Bd. VIII, S. 407) beim Erwärmen mit Anilin (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 857). — Unlöslich in wäßr. Alkalien.

2.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 7-Oxy-4-anilino-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\text{———}CO\\ C(NH\cdot C_6H_5):CH\end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln des Kaliumsalzes der 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 348) in wäßr. Lösung mit Anilin (BÖNIGER, *B.* **27**, 3051). — Feuerrot. Schmilzt oberhalb 240° unter Zersetzung. Löst sich in Alkohol gelbrot, in Alkalien orangerot.

4-Oxy-5 oder 8-benzoyl-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{23}H_{15}O_3N$ =

C_6H_4 (mit $C_6H_5\cdot CO$ in 5) $<$ CO—C:N·C_6H_5 / C(OH)=CH oder C_6H_4 (mit $C_6H_5\cdot CO$ in 8) $<$ CO—C:N·C_6H_5 / C(OH)=CH.

Vgl. hierzu 2 oder 3-Anilino-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4)

$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3<$ CO—C·NH·C_6H_5 / CO—CH oder $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3<$ CO—C·NH·C_6H_5 / CO—CH, Syst. No. 1875.

4-Oxy-6 oder 7-benzoyl-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{23}H_{15}O_3N$ =

$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3<$ CO—C:N·C_6H_5 / C(OH)=CH oder $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3<$ CO—C:N·C_6H_5 / C(OH)=CH.

Vgl. hierzu 2 oder 3-Anilino-6-benzoyl-naphthochinon-(1.4)

$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3<$ CO—C·NH·C_6H_5 / CO—CH oder $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3<$ CO—C·NH·C_6H_5 / CO—CH, Syst. No. 1875.

2.3.4-Trioxy-benzophenon-anil $C_{19}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3.4-Trioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 417) mit Anilin auf 140—175° (GRAEBE, KELLER, *B.* **32**, 1686). — Braungelb. F: 95°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, kalter 18%iger Salzsäure und Alkalien mit gelber Farbe.

α.β-Bis-phenylimino-α-phenyl-γ.γ-bis-[α-oxy-benzyl]-propan $C_{35}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH[CH(OH)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Acetylbenzoyl (Bd. VII, S. 677), Benzaldehyd und Anilin in Alkohol im Wasserbade (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4284). — Krystalle (aus Eisessig). F: 176°. — Wird durch 2n-Salzsäure bei 150° nicht angegriffen, durch 10 n-Salzsäure bei 150° verharzt. Gibt beim Kochen mit Natriumacetat und Acetanhydrid α-Acetoxy-γ.δ-bis-phenylimino-α.δ-diphenyl-β-benzalbutan (S. 227).

Arabinose-anil $C_{11}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot N:C_5H_{10}O_4$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_5H_9O_4$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97** [1910], 1450. — *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Arabinose (Bd. I, S. 860) in alkoh. Lösung im Wasserbade (HERMANN, Ж. **37**, 120; *C.* **1905** I, 1314). — Citronengelbe Nadeln. F: 103,5—106° (Zers.).

Rhamnose-anil $C_{12}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot N:C_6H_{12}O_4$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_4$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97** [1910], 1450.

a) Präparat von Rayman, Kruis. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer konz. wäßr. Lösung von Rhamnose (Bd. I, S. 870) mit Anilin (RAYMAN, KRUIS, *Bl.* [2] **48**, 633). — Krystalle. F: 118°.

b) Präparat von Hermann. *B.* Beim 1—1½-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Rhamnose im Wasserbade in 98—99%igem Alkohol (HERMANN, Ж. **37**, 119; *C.* **1905** I, 1314). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 121—127° (Zers.); $[\alpha]_D$: —50,4° (2 g Substanz in 50 ccm Alkohol von 99,3%).

c) Präparat von Irvine, Mc Nicoll. *B.* Bei 1½-stdg. Kochen einer 20%igen alkoh. Lösung von wasserfreier Rhamnose mit 5 Mol.-Gew. Anilin (IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97** [1910], 1455). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 144°. Zeigt in absol. alkoh. Lösung Mutarotation; der Anfangswert der optischen Drehung ist $[\alpha]_D^{20}$: +136,9°, der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: +77,1°.

Krokonsäure-dianil $C_{17}H_{12}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot N:)_2C_5O(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Krokonsäure (Bd. VIII, S. 488) mit Anilin und Alkohol (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **19**, 772). — Mennigrote Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich nur spurenweise in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in wäßr. Alkalien. — Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz des Krokonsäureimids (Bd. VIII, S. 490).

2.4.6-Trioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon-anil, Phloretin-anil $C_{21}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phloretin (Bd. VIII, S. 498) mit Anilin auf 170° (SCHIFF, *A.* **156**, 9). — Scharlachrotes Pulver. Kaum löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol mit tieforangeroter Farbe.

[d-Glykose]-anil $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_{12}O_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_5$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, GILMOUR, *Soc.* **93**, 1432; IRVINE, *Bio. Z.* **22**, 363. — *B.* Beim Erhitzen gleicher Teile Anilin und d-Glykose (Bd. I, S. 879) (SCHIFF, *A.* **154**, 30). Bei dreiwöchigem Stehen einer alkol. Lösung von 1 Mol.-Gew. d-Glykose und 5 Mol.-Gew. Anilin bei 6° (IRVINE, GILMOUR, *Soc.* **93**, 1434). — *Darst.* Man kocht 10 g d-Glykose mit 26 g Anilin und 150 ccm 98%igem Alkohol, bis Lösung erfolgt, destilliert dann die Hälfte des Alkohols ab, fällt den Rückstand mit dem 2—3fachen Vol. Äther und krystallisiert den mit Äther gewaschenen Niederschlag aus Alkohol um (SOROKIN, *J. pr.* [2] **37**, 292). — Scheidet sich aus heißen, konz. alkoh. Lösungen gelatinös ab, aus verdünnten in Häuten oder dünnen Blättchen (So.). Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 147° (So.). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (So.). Zeigt Mutarotation; die bei der Kondensation von d-Glykose mit Anilin in Alkohol zuerst ausgeschiedenen Krystalle zeigen in 3%iger methylalkoholischer Lösung den Anfangswert der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$: +10,7°; der Drehungswert der Lösung sinkt beim Stehen und erreicht schließlich den konstanten Wert $[\alpha]_D^{20}$: —52,3° (I., G.). Beim Erhitzen der methylalkoholischen Lösung, die den konstanten Endwert der Drehung zeigt, auf 50° erfolgt Abnahme des Drehungswertes bis der Wert $[\alpha]_D^{20}$: ca. —45° erreicht ist; läßt man diese Lösung bei 20° stehen, so erfolgt wieder Zunahme der Drehung bis zum konstanten Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —52,3° (I., G.). — Wird durch Alkalien und Säuren in Glykose und Anilin gespalten (SCH.; So.); die Hydrolyse erfolgt auch rasch in wäßr. Lösung (So.; I., G.). Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2) entstehen neben anderen Produkten Oxalsäure und Zuckersäure (Bd. III, S. 577) (So.). Beim Eintröpfeln von Brom in die wäßr. Lösung erfolgt Spaltung in Glykose und 2.4.6-Tribrom-anilin (So.). Bei der Einw. von Methyljodid und Ag_2O auf die methylalkoholische Lösung entsteht [Tetramethyl-d-glykose]-anil (s. u.) (I., G.). Beim Stehen der wäßr. Lösung mit Blausäure erfolgt Bildung von Glykoseanil-hydrocyanid $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ (Syst. No. 1650) (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **27**, 1288).

[Tetramethyl-d-glykose]-anil $C_{16}H_{25}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_8O(O\cdot CH_3)_4$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_7O(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen von Tetramethyl-d-glykose (Bd. I, S. 897) mit Anilin in Alkohol (IRVINE, MOODY, *Soc.* **93**, 103). Bei erschöpfender Methylierung von [d-Glykose]-anil mit Methyljodid und Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung (I., GILMOUR, *Soc.* **93**, 1434). — Nadeln (aus Äther). F: 135° (I., M.), 132—134° (I., G.). Löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser (I., M.). $[\alpha]_D^{20}$: +236,4° (in Aceton; c = 3,024) (I., G.). Zeigt in methylalkoholischer Lösung Mutarotation; der Anfangswert der Drehung in methylalkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +224,0°; beim Stehen sinkt dieser Wert und die Lösung zeigt nach Zusatz von Spuren Salzsäure die konstante Enddrehung: $[\alpha]_D^{20}$: +47° (I., G., *Soc.* **93**, 1440). — Wird beim Kochen mit Wasser partiell, durch verd. Salzsäure völlig zu Tetramethyl-d-glykose und Anilin verseift (I., M.).

[d-Galaktose]-anil $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_{12}O_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_5$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97** [1910], 1450. — *B.* Beim Kochen von d-Galaktose (Bd. I, S. 909) mit Anilin in Alkohol (SOROKIN, *J. pr.* [2] **37**, 292). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: ca. 147° (Zers.) (So.). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte (So.). Zeigt in alkoh. Lösung Mutarotation; in Äthylalkohol beträgt der Anfangswert der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$: —86,9°, der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —6,88° (c = 2,325), in Methylalkohol der Anfangswert $[\alpha]_D^{20}$: —76,9°, der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —31,60° (c = 0,507) (I., Mc N., *Soc.* **97** [1910], 1454; vgl. So., *J. pr.* [2] **37**, 295). — Gibt mit wäßr. Blausäure Galaktoseanil-hydrocyanid $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ (Syst. No. 1650) (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **27**, 1288).

[d-Fructose]-anil, Lävulose-anil $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_{12}O_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_5$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97** [1910], 1450. — *B.* Beim Kochen von d-Fructose (Bd. I, S. 918) mit Anilin in Alkohol (SOROKIN, *J. pr.* [2] **37**, 292). — Nadeln oder rechteckige Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 147° (Zers.); für die Lösung in Äthylalkohol ist $[\alpha]_D^{20-23}$: —215,7° (p = 0,7119), —194,3° (p = 1,0437), —185,5° (p = 2,0159); in Methylalkohol $[\alpha]_D^{20-23}$: —181,1° (p = 1,4362) (So.). — Verbindet sich mit wäßr. Blausäure zu Fructoseanil-cyanhydrin $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CN)(CH_2\cdot OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ (Syst. No. 1650) (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **27**, 1289).

Tetraoxychinon-monoanil $C_{12}H_9O_5N = C_6H_5\cdot N{:}C\Big\langle\begin{matrix}C(OH)\cdot C(OH)\\ C(OH)\cdot C(OH)\end{matrix}\Big\rangle CO$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Hexaoxybenzol (Bd. VI, S. 1198) in verd. Alkohol mit Anilin und läßt an der Luft stehen (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 1854). — Carminrote, goldglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in neutralen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung.

Rhodizonsäure - monoanil $C_{12}H_7O_5N = C_6H_5\cdot N{:}C\Big\langle\begin{matrix}CO\text{------}CO\\ C(OH){:}C(OH)\end{matrix}\Big\rangle CO$ bezw. $C_6H_5\cdot N{:}C\Big\langle\begin{matrix}CO\cdot C(OH)\\ C(OH)\cdot CO\end{matrix}\Big\rangle CO$. *B.* Die Verbindung mit Anilin entsteht bei der Einw. von Anilin auf Tetraoxychinon (Bd. VIII, S. 534) (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 1855). — Verbindung mit Anilin $C_{18}H_{17}O_5N + C_6H_7N$. Rote Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

Verbindung $C_{26}H_{20}O_4N_2 = OC\Big\langle\begin{matrix}C(O\cdot CH_3){=\!=}CH\\ C({:}N\cdot C_6H_5){-}CH\end{matrix}\Big\rangle C{-}C\Big\langle\begin{matrix}CH{-}C({:}N\cdot C_6H_5)\\ CH{=\!=}C(O\cdot CH_3)\end{matrix}\Big\rangle CO$. Möglicherweise kommt dem Lignonblau $C_{26}H_{22}O_4N_2$(?) = $OC\Big\langle\begin{matrix}C(O\cdot CH_3){:}CH\\ C(NH\cdot C_6H_5){:}CH\end{matrix}\Big\rangle C{:}C\Big\langle\begin{matrix}CH{:}C(NH\cdot C_6H_5)\\ CH{:}C(O\cdot CH_3)\end{matrix}\Big\rangle CO$(?) (Syst. No. 1879) diese Zusammensetzung und Konstitution zu.

Aspidin-anil (?) („Aspidinanilid") $C_{31}H_{37}O_7N = C_6H_5\cdot N{:}C_{25}H_{32}O_7$(?) s. S. 134.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Monocarbonsäuren.

Ameisensäure-anilid, Formanilid $C_7H_7ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CHO$.

Bildung.

Bei kurzem Kochen äquimolekularer Mengen Anilin und 90%iger Ameisensäure (TOBIAS, *B.* **15**, 2443). Die Bildung von Formanilid erfolgt auch schon durch Erhitzen von Anilin mit der äquimolekularen Menge verd. Ameisensäure (To., *B.* **15**, 2444, 2871) sowie durch spontane Umwandlung von ameisensaurem Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (To., *B.* **15**, 2867) mit guter Ausbeute. Geschwindigkeit der Bildung von Formanilid aus 99,5%iger Ameisensäure und Anilin bei 45° und 55°: GOLDSCHMIDT, BRÄUER, *B.* **39**, 102. Formanilid entsteht auch beim Digerieren von Ameisensäureäthylester mit Anilin (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 410). Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Ameisensäureäthylester in die mit 1 At.-Gew. Natrium versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in 2 Tln. Äther entsteht die Natriumverbindung des Formanilids; man zerlegt sie durch Zugabe der erforderlichen Menge Eisessig zum Reaktionsgemisch (CLAISEN, *A.* **287**, 370). Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Formamid in Eisessiglösung (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 830). Aus Ameisenessigsäureanhydrid in Benzol durch allmähliche Zugabe von Anilin (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 427; D.R.P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). Beim raschen Destillieren äquimolekularer Mengen Anilin und Oxalsäure neben CO, Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff, HCN, Diphenylamin und Benzonitril (A. W. HOFMANN, *A.* **142**, 122; vgl. GERHARDT, *A.* **60**, 308). Beim Zugeben von Phenylisocyanid zu 2 Mol.-Gew. Ameisensäure bei 0° (NEF, *A.* **270**, 279). Aus Phenylisocyanid durch Mischen mit Eisessig, neben Essigsäureanhydrid (NEF). Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-formamidin mit verd. Alkohol (TOBIAS, *B.* **15**, 2450). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Amylformiat auf 1 Mol.-Gew. Anilinmagnesiumjodid $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832).

Darstellung.

Man kocht äquimolekulare Mengen Anilin und konz. Ameisensäure mehrere Stunden am Rückflußkühler und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (KLEINE, *H.* **22**, 327; vgl. TOBIAS, *B.* **15**, 2443). Man löst in möglichst konzentrierter Ameisensäure die zur Bildung von ameisensaurem Anilin erforderliche Menge Anilin und erhitzt das Einwirkungsprodukt zur Entfernung des Wassers zunächst im Wasserbade unter stark vermindertem Druck; dann erhitzt man unter gewöhnlichem Druck, bis das Thermometer 250° zeigt, und läßt das rückständige, in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Formanilid im Exsiccator erkalten (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 145).

Physikalische Eigenschaften.

Prismen (aus Äther + Petroläther). Monoklin prismatisch (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 765; KAHRS, *Z. Kr.* **40**, 482; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 223). F: 46° (GERHARDT, *A.* **60**, 310), 46,82° (korr.) (DREYER, *Ph. Ch.* **48**, 468), 47° (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 515). Krystallisationsgeschwindigkeit: BORODOWSKY, *Ph. Ch.* **43**, 84; DREYER, *Ph. Ch.* **48**, 468.

Kp_{14}: 166° (O. Sch., *B.* **39**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 515); Kp_{120}: 216° (Kleine, *H.* **22**, 327). D_{15}^{15}: 1,1473; D_{25}^{25}: 1,1415; D_{50}^{50}: 1,1322; D_{60}^{60}: 1,1277 (Perkin, *Soc.* **69**, 1216). $D_4^{17,3}$: 1,14366; D_4^{24}: 1,13958; $D_4^{25,6}$: 1,13811 (O. Sch., *B.* **39**, 2476; *Ph. Ch.* **59**, 523). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Gerhardt, *A.* **60**, 310). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Auwers, *Ph. Ch.* **12**, 711; in Naphthalin: Au., *Ph. Ch.* **23**, 452. $n_D^{17,3}$: 1,59012; n_D^{24}: 1,58786; $n_D^{25,6}$: 1,58763 (O. Sch., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 523). Schmelzwärme: Dreyer, *Ph. Ch.* **48**, 468. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 861,4 Cal. (Stohmann, R. Schmidt, *J. pr.* [2] **52**, 60). Spezifische Wärme: Dreyer. Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **69**, 1246. Elektrisches Leitvermögen: Ewan, *Soc.* **69**, 96. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Formanilid in trocknem Xylol entsteht das Salz $C_6H_5\cdot NH\cdot CHO + HCl$ (O. Sch., *B.* **36**, 2481). Neben diesem Salz erhielten Wheeler, Barnes, Pratt (*Am.* **19**, 681) das Salz $2\,C_6H_5\cdot NH\cdot CHO + HCl$ beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Formanilid in trocknem Benzol. Formanilid liefert mit Natriumäthylat die Verbindung $2\,C_6H_5\cdot NH\cdot CHO + C_2H_5\cdot ONa$ (S. 233) (Cohen, Archdeacon, *Soc.* **69**, 94). — Läßt man äquimolekulare Mengen Formanilid, Quecksilberchlorid und Natriumäthylat in Alkohol aufeinander einwirken, so entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot HgCl$ (S. 233) (Wheeler, Mc Farland, *Am.* **18**, 543). Werden Formanilid und Quecksilberbromid oder Quecksilbernitrat in alkoh. Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt, oder wird Formanilid mit Quecksilberoxyd in alkoh. Lösung gekocht, so entsteht $[C_6H_5\cdot N(CHO)]_2Hg$ (S. 233) (Whe., Mc Fa.). Formanilid liefert mit Quecksilberacetat in alkoh. Lösung die Verbindung $C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 233) (Whe., Mc Fa.).

Chemisches Verhalten.

Beim Erhitzen von Formanilid mit Zinkstaub entstehen: CO, CO_2, Wasserstoff, viel Anilin, Benzonitril (Gasiorowski, Merz, *B.* **16**, 1002). Beim Behandeln einer gesättigten wäßr. Lösung von Formanilid mit überschüssiger Natriumhypochloritlösung (Slosson, *B.* **28**, 3268; *Am.* **29**, 304) oder mit Chlorkalklösung bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumdicarbonat (Chattaway, Orton, *Soc.* **75**, 1049) entsteht N-Chlor-formanilid. Wird eine Lösung von Formanilid in Essigsäure zu überschüssiger Chlorkalklösung gegeben und schließlich auf dem Wasserbade erwärmt, so wird N.2.4-Trichlor-formanilid (Syst. No. 1670) gebildet (Cha., Or., *Soc.* **75**, 1050). Formanilid liefert, in Wasser verteilt, beim Zufließenlassen der berechneten Menge wäßr. Bromlösung 4-Brom-formanilid (Syst. No. 1670) (Dennstedt, *B.* **13**, 234). Gibt bei der Einw. einer Lösung von unterbromiger Säure in Gegenwart von $KHCO_3$ N-Brom-formanilid (Syst. No. 1665) (Cha., Or., *B.* **32**, 3579), bei der Einw. von Kaliumhypobromit und Borsäure bei 0° neben diesem 4-Brom-formanilid (Slosson, *B.* **28**, 3268; *Am.* **29**, 304). Läßt man auf Quecksilberformanilid $[C_6H_5\cdot N(CHO)]_2Hg$, in Schwefelkohlenstoff suspendiert, 1 Mol.-Gew. Brom unter Eiskühlung einwirken, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot HgBr$ aus; wird das Filtrat über Schwefelsäure im Vakuum eingeengt und der verbleibende Rückstand mit Wasser gekocht, so erhält man 4-Brom-formanilid (Syst. No. 1670) (Wheeler, Mc Farland, *Am.* **18**, 543). Analog verläuft die Einw. von Jod auf Quecksilberformanilid (Whe., Mc Fa.). Die Silberverbindung des Formanilids liefert, in Chloroform verteilt, mit einer Lösung von Jod in Chloroform N-Jod-formanilid (Syst. No. 1665) (Comstock, Kleeberg, *Am.* **12**, 499). Leitet man in eine gut gekühlte Lösung von Formanilid in Eisessig salpetrige Säure ein, so wird N-Nitroso-formanilid (Syst. No. 1666) gebildet (O. Fischer, *B.* **10**, 959). Durch Eintragen von Formanilid in abgekühlte rauchende Salpetersäure (D: 1,53) (Osborn, Mixter, *Am.* **8**, 346) oder durch Zufügen von Salpetersäure zu einer gekühlten Lösung von Formanilid in konz. Schwefelsäure (Tingle, Blanck, *Am. Soc.* **30**, 1406) erhält man 4-Nitro-formanilid (Syst. No. 1671). Formanilid liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (Gerhardt, *A.* **60**, 311). Geschwindigkeit der Zersetzung von Formanilid durch wäßr. Natronlauge: Davis, *Soc.* **95**, 1400. Formanilid wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren, z. B. verd. Schwefelsäure (Gerhardt, *A.* **60**, 311) oder konz. Salzsäure (Gasiorowski, Merz, *B.* **16**, 1001) in Anilin und Ameisensäure gespalten. Wird auch in absol.-alkoh. Lösung durch Chlorwasserstoff zu salzsaurem Anilin verseift (O. Schmidt, *B.* **36**, 2480). Salzbildung zwischen Formanilid und Chlorwasserstoff s. oben. Wird in auf 100° erwärmtes Formanilid Chlorwasserstoff geleitet, so erfolgt Bildung von N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) (Wallach, *B.* **15**, 208; Tobias, *B.* **15**, 2449). Formanilid liefert auch bei der Einw. von PCl_5 N.N'-Diphenyl-formamidin (Wallach, *A.* **214**, 233). Erwärmt man 5 Tle. Formanilid mit 3 Tln. P_2S_5 5—10 Minuten auf dem Wasserbade, so entsteht Thioformanilid (S. 233) (Hofmann, *B.* **11**, 339). Das Silbersalz des Formanilids zerfällt beim Erhitzen in CO, Silber und N.N'-Diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1627) (Comstock, Kleeberg, *Am.* **12**, 501).

Bei der Einw. von Methyljodid auf Formanilidnatrium (Norton, Livermore, *B.* **20**, 2273) oder beim Erwärmen von Formanilid mit Natriummethylat und Methyljodid in absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (Bouveault, *Bl.* [3] **31**, 1322) oder bei der

Einw. von je 1 Mol.-Gew. Methyljodid und Kaliumhydroxyd in alkoh. Lösung auf 1 Mol.-Gew. Formanilid (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1106) bildet sich N-Methyl-formanilid (S. 234). Wird eine Lösung von Formanilid in Methyljodid allmählich mit trocknem Silberoxyd versetzt und nach dem Verdünnen mit Äther noch ca. 2 Stdn. gekocht, so entstehen Isoformanilid-O-methyläther (S. 235), kleine Mengen N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) und N-Methyl-formanilid (LANDER, *Soc.* **83**, 417). Das Silbersalz des Formanilids liefert mit Methyljodid in wenig trocknem Äther bei gewöhnlicher Temperatur Isoformanilid-O-methyläther (COM., KLEEBERG, *Am.* **12**, 498; COM., *B.* **23**, 2274); beim Kochen wurde auch die Bildung von N-Methyl-formanilid und N.N'-Diphenyl-formamidin beobachtet (LA.). Bei 24-stdg. Stehen des Silbersalzes mit 1 Mol.-Gew. Äthyljodid in trocknem Äther erhält man Isoformanilid-O-äthyläther (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 274; vgl. COMSTOCK, CLAPP, *Am.* **13**, 526, 527). Beim 6-stdg. Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem C_2H_5I im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht N-Äthyl-formanilid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **21**, 188; *B.* **32**, 40). Äthylbromid und Isopropylbromid reagieren selbst bei mehrstündigem Erhitzen nicht mit Formanilidnatrium (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1106). Versetzt man 100 g Formanilid, gelöst in 250 g absol. Alkohol, mit Natriumäthylatlösung, hergestellt aus 19 g Natrium und 250 g Alkohol, und dann mit 106 g symm. Glycerin-dichlorhydrin (Bd. 1, S. 364) und verseift das Reaktionsprodukt nach $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit 140 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 700 g Alkohol, so entsteht [β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-anilin (S. 183) (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **27**, 3422). Behandelt man äquimolekulare Mengen Formanilid und Resorcin in absolut-äther. Lösung mit $^1/_3$ Mol.-Gew. $POCl_3$, so erhält man das salzsaure Salz des [2.4.α-Trioxy-benzyl]-anilins $(HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl$ (S. 222) (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 995). Durch Erhitzen von Formanilid mit Resorcin und Schwefel entsteht ein rötlicher Baumwollfarbstoff (Höchster Farbw., D.R.P. 160395; *C.* **1905** I, 1519). Durch Einw. von Formaldehyd auf Formanilid in konz. alkoh. Lösung und Verseifen des Reaktionsproduktes erhält man Methylen-dianilin (S. 184) (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1806). Einw. von Formaldehyd auf Formanilid bei Gegenwart von Mineralsäure: GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **24**, 97, auf Natriumformanilid: ORLOW, Ж. **36**, 1303; **37**, 1255, 1261, 1268; *C.* **1905** I, 674; **1908** I, 1414; vgl. dazu REISSERT, HÄNDELER, *B.* **57** [1924], 989. Wird 1 Tl. Formanilid 13 Stdn. mit 1 Tl. Acetophenon erhitzt, so entsteht 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (PICTET, BARBIER, *Bl.* [3] **13**, 26). Formanilid liefert bei 2—3 tägigem Kochen mit Orthoameisensäureäthylester in Gegenwart von etwas salzsaurem Anilin Isoformanilid-O-äthyläther (S. 235) (CLAISEN, *A.* **287**, 365). Essigsäureanhydrid führt Formanilid bei halbstündigem Erwärmen auf 90° fast vollständig in Acetanilid über (NEF, *A.* **270**, 278). Formanilid und Acetylchlorid reagieren unter Bildung von Acetanilid, CO und Chlorwasserstoff (PICTET, CRÉPIEUX, *J.* **1888**, 1693; PI., *B.* **23**, 3013). Das Silbersalz des Formanilids liefert mit Acetylchlorid in trocknem Äther oder Benzol N-Acetyl-formanilid (S. 248) (WHEELER, *Am.* **18**, 696). Formanilidnatrium liefert, in Benzol suspendiert, mit Chloressigsäureäthylester Formylanilinoessigsäure-äthylester (Syst. No. 1646) (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2592). Formanilid liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid Benzanilid, CO und Chlorwasserstoff (PI., CRÉ., *J.* **1888**, 1693; PI., *B.* **23**, 3013; vgl. PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2590). Quecksilberformanilid, in Benzol suspendiert, liefert mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid die Verbindung $C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot HgCl$ (S. 233) und N-Benzoyl-formanilid (S. 271) (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **18**, 543); letztere Verbindung entsteht auch aus Silberformanilid und Benzoylchlorid in wenig Benzol (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 385). Bei der Reaktion von freiem Formanilid mit Chlorameisensäureäthylester entstehen N.N'-Diphenyl-formamidin-hydrochlorid (S. 237) (LELLMANN, *B.* **14**, 2512; WHEELER, METCALF, *Am.* **18**, 217), Phenyl-formyl-urethan (Syst. No. 1639), Phenylurethan, CO_2, CO und Äthylchlorid (WH., M.). Formanilid liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin N.N'-Diphenyl-formamidin (TOBIAS, *B.* **15**, 2449). Ebendieses bildet sich auch beim Behandeln äquimolekularer Mengen von Formanilid und Anilin mit PCl_3 (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 417; ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 224). Wird Formanilid mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad erhitzt, so erhält man N.N'-Diphenyl-N-formyl-harnstoff (Syst. No. 1639) (O. SCHMIDT, *B.* **38**, 2465, 2480). Beim Erhitzen der Komponenten auf 180° im Druckrohr bilden sich Phenylisocyanid (S. 191), N.N'-Diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1627) und CO_2 (KÜHN, *B.* **18**, 1477). Formanilid liefert beim Erhitzen mit m-Toluylendiamin und salzsaurem Anilin auf 210—215° einen goldgelben Acridinfarbstoff (GEIGY & Co., D.R.P. 149410; *C.* **1904** I, 847).

Physiologisches Verhalten.

Nach Verfütterung von Formanilid an Hunde findet sich im Harn ein Produkt, das beim Kochen mit Salzsäure Benzoxazolon $C_6H_4<{}^{O}_{NH}>CO$ (Syst. No. 4278) liefert, nach der Verfütterung an Kaninchen ein Produkt, das bei gleicher Behandlung p-Amino-phenol abspaltet (KLEINE, *H.* **22**, 328, 330). Giftwirkung: GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 304.

Analytisches.

Titration von Formanilid mit Silbernitrat: O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2482.

Additionelle Verbindungen und Salze des Formanilids.

$2C_7H_7ON + C_2H_5 \cdot ONa$ (COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 94). — NaC_7H_6ON. *B.* Beim Versetzen der wäßr. Lösung von Formanilid mit konz. Natronlauge (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 410). Wird durch Versetzen einer alkoh. Formanilidlösung mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. Natron in Alkohol (TOBIAS, *B.* **15**, 2450) und Umkrystallisieren des Produktes aus 85%igem Alkohol in Blättchen mit $1H_2O$ erhalten (To., *B.* **15**, 2867). Sehr schwer löslich in Alkohol (To., *B.* 15, 2450). Wird durch Wasser in Formanilid und Natronlauge zerlegt (A. W. Ho., *J.* **1865**, 411). — AgC_7H_6ON. *B.* Aus Natriumformanilid, gelöst in 50%igem Alkohol, beim allmählichen Zugeben der theoretischen Menge in verd. Alkohol gelösten Silbernitrats (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* **12**, 497) oder aus den berechneten Mengen Formanilid und $AgNO_3$ in verd. Alkohol durch allmähliche Zugabe der berechneten Menge NaOH (Co., KL.). Amorpher Niederschlag. — $Hg(C_7H_6ON)_2$. Bildung s. S. 231. Nadeln (aus Wasser). F: 194° (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **18**, 543). — $ClHg \cdot C_7H_6ON$. Bildung s. S. 231. Platten (aus Wasser). F: 191° (WH., MC FA.). — $BrHg \cdot C_7H_6ON$. Platten (aus verd. Alkohol) (WH., MC FA.). — $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HgC_7H_6ON$. Prismen (WH., MC FA.).

$2C_7H_7ON + HCl$. Bildung s. S. 231. Farblos. Hygroskopisch, zersetzlich (WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 681). — $C_7H_7ON + HCl$. Bildung s. S. 231 (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2481). — $2C_7H_7ON + HI$. Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich leicht (WH., B., P.). — $C_7H_7ON + HI$. Körner (aus Essigester) (WH., B., P.).

N-Phenyl-N'-cyan-formamidin $C_8H_7N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:N \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus Isoformanilid-O-methyläther (S. 235) und Cyanamid beim 24-stdg. Stehen in Äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 520). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 138°.

Formanilidoxim $C_7H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:N \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot NH \cdot OH$. *B.* Beim Vermischen der konz. äther. Lösung von Formylchloridoxim (Bd. II, S. 91) und Anilin (NEF, *A.* **280**, 318). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Formamidoxim (Bd. II, S. 91) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (N.). Aus Isoformanilid-O-methyläther (S. 235) mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Alkohol (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* **13**, 528). Beim Erhitzen der alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Thioformanilid und Hydroxylamin, bis kein H_2S mehr entweicht (MÜLLER, *B.* **22**, 2410). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. alkoh. Lösung (ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 223). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin), Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 138° (Zers.) (N.), 130—131° (Co., CL.), 128—129° (Z., W.). Unlöslich in kaltem Wasser (N.), ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin; löslich in Alkalien und in Säuren (M.). — Zerfällt beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit Natronlauge zum großen Teile in Phenylisocyanid und Hydroxylamin; der gleiche Zerfall tritt in geringem Umfang auch schon beim Umkrystallisieren des Formanilidoxims aus heißem Wasser ein (N.). Liefert beim Verreiben mit Benzoylchlorid O-Benzoyl-formanilidoxim (M.). $FeCl_3$ bewirkt tiefpurpurrote Färbung (N.). — $C_7H_8ON_2 + HCl$. Nadeln (M.). — $2C_7H_8ON_2 + HCl + PtCl_4$. Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol (M.).

O-Benzoyl-formanilidoxim $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Formanilidoxim beim Verreiben mit Benzoylchlorid (MÜLLER, *B.* **22**, 2411). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, kaum in Wasser und Ligroin; wenig löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkalien.

Thioameisensäure-anilid, Thioformanilid $C_7H_7NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CHS$. *B.* Aus Phenylisocyanid und trocknem Schwefelwasserstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 1095). Durch Verreiben von 5 Tln. Formanilid mit 3 Tln. P_2S_5 und 5—10 Minuten dauerndes Erwärmen auf dem Wasserbade (A. W. H., *B.* **11**, 339). Bei 4—5-stdg. Überleiten von Schwefelwasserstoff über N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) bei 140—150° (BERNTHSEN, *B.* **10**, 1241; *A.* **192**, 35). Aus Thiooxanilsäure (Syst. No. 1618) oder ihrem Anilinsalz durch Erhitzen, neben N.N'-Diphenyl-formamidin (REISSERT, *B.* **37**, 3714). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmeckt intensiv bitter (A. W. H., *B.* **10**, 1097). F: 138° (R.). Schmilzt bei 137,5°, dabei zum Teil in Schwefelwasserstoff und Phenylisocyanid zerfallend; leicht löslich in Äther (A. W. H., *B.* **10**, 1095), unlöslich in verd. Salzsäure (R.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 45. Elektrisches Leitvermögen: EWAN, *Soc.* **66**, 97. Ist in kalter Kalilauge unzersetzt löslich und daraus durch Säuren wieder fällbar (A. W. H., *B.* 10, 1097). — Zerfällt bei 6—7-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° in H_2S und die Verbindung $(C_6H_5 \cdot N:CH)_2S$ (S. 237) (NICOL, *B.* **15**, 211). Wird beim Behandeln mit heißer Kalilauge in Anilin, Ameisensäure und Schwefelwasserstoff

gespalten (A. W. H., *B.* **10**, 1097). Liefert, mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Äthylbromid in alkoh. Lösung erhitzt, Isothioformanilid-S-äthyläther (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 145).

Ameisensäure-methylanilid, N-Methyl-formanilid $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von Formamid mit 1 Mol.-Gew. Methylanilin und 1 Mol.-Gew. Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 830). Durch längeres Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Formiminoäthyläther mit einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylanilin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (PINNER, *B.* **16**, 1652). Aus Ameisenessigsäureanhydrid und Methylanilin unter Kühlung (BÉHAL, *A. ch.* [7] **20**, 428; D. R. P. 115334; *C.* **1900** II, 1141). Man versetzt Methylanilin in wenig Alkohol mit einer konz. alkoh. Oxalsäurelösung und erhitzt das abgeschiedene Salz bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 160—180° (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2273; vgl. BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **36**, 3978, Anm. 1; FIGEE, *R.* **34** [1915], 308). Aus Natriumformanilid und Methyljodid (No., LI.). Beim Erhitzen von Formanilid, Natriummethylat und Methyljodid in absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1322). Durch Kochen äquimolekularer Mengen von Formanilid, Methyljodid und KOH in alkoh. Lösung (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1106). Beim 3-stdg. Kochen von 21,5 g Formanilidsilber, in Äther suspendiert, mit 17 g Methyljodid, neben Isoformanilid-O-methyläther und N.N′-Diphenyl-formamidin (LANDER, *Soc.* **63**, 417). Beim 8-stdg. Erhitzen von Isoformanilid-O-methyläther (S. 235) im geschlossenen Rohr auf 230—240°, neben N.N′-Diphenyl-formamidin (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1470). — F: 8° (BÉHAL), 12,5° (No., LI.), 13,5° (BOU.). Kp_{13}: 124,9—125,2° (SCHMIDT, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **56**, 517, 522); Kp_{15}: 128—129° (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 517, 522); Kp_{20}: 133—134° (BOU.), 142° (BÉHAL); Kp_{716}: 253° (korr.) (PIC., CR.). Kp: 243—244° (PIN.), 249—251° (No., LI.). D_4^{18}: 1,097 (PIC., CR.); $D_4^{20,0}$: 1,0948 (SCH., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 523); $D_4^{23,0}$: 1,0928; $D_4^{27,4}$: 1,0893 (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 523); D^0: 1,107 (BÉHAL). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (BÉHAL). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 44. n_α^{20}: 1,55316; n_β^{20}: 1,55890; n_γ^{21}: 1,58704 (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 523, 524); n_D^{23}: 1,55780 (SCH., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 523). Wird durch kurzes Erwärmen mit alkoh. Kali oder konz. Salzsäure zu Methylanilin verseift (PIC., CR.). Liefert bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit 12,5%iger Salpetersäure 2.4-Dinitro-methylanilin (Syst. No. 1671) (No., LI.).

Ameisensäure-äthylanilid, N-Äthyl-formanilid $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von Äthylanilin mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Ameisensäure auf 150—160° (NEF, *A.* **318**, 151). Selbst mit 14,6%iger Ameisensäure findet beim Erwärmen auf dem Wasserbad noch reichliche Bildung von N-Äthyl-formanilid statt (TOBIAS, *B.* **15**, 2866). Dieses entsteht ferner beim Erhitzen von Äthylanilin mit Formamid in Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 831). Aus 1 Mol.-Gew. Formanilid, gelöst in wenig Alkohol, 1 Mol.-Gew. Äthylbromid und 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1108). Beim Erhitzen von Formanilid mit Äthyljodid und Natriumäthylat in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1322). Aus 25 g Formanilidsilber und 22 g Äthyljodid durch 6-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **21**, 188; *B.* **32**, 40). Beim mehrstündigen Erhitzen von Isoformanilid-O-äthyläther im geschlossenen Rohr auf 230—240° (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1471). — Kp_{11}: 122,9—123,4° (SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 517); Kp_{20}: 140° (BOU.); Kp_{726}: 258° (korr.) (PI., CR.). D_4^{15}: 1,063 (PI., CR.); D_4^{20}: 1,0549 (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 523); D_4^{22}: 1,0542 (SCH., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **56**, 523). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 44. n_α^{20}: 1,53613; n_β^{20}: 1.54129; n_γ^{20}: 1,56640 (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 522, 526); n_D^{22}: 1,54313 (SCH., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 523). — Wird durch kurzes Erwärmen mit alkoh. Kali oder konz. Salzsäure zu Äthylanilin verseift (PI., CR.). Liefert beim Erhitzen mit Natriumisoamylat neben Äthylanilin und Isoamylalkohol 2.6-Dimethyl-3-methylol-heptan (Bd. 1, S. 427), γ-Oxy-β-isopropyl-α-isobutyl-buttersäure (Bd. III, S. 360) und andere Produkte (NEF).

Ameisensäure-propylanilid, N-Propyl-formanilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Beim kurzen Erwärmen äquimolekularer Mengen Formanilid, Propylbromid und Kalihydrat in Alkohol auf dem Wasserbade (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1107). — Kp_{731}: 267° (korr.). D_4^{16}: 1,044. — Wird durch kurzes Erwärmen mit alkoh. Kali oder konz. Salzsäure auf dem Wasserbade zu Propylanilin verseift.

Ameisensäure-isopropylanilid, N-Isopropyl-formanilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N[CH(CH_3)_2]\cdot CHO$. *B.* Aus Formanilid, Isopropylbromid und alkoh. Kali auf dem Wasserbade (PI., CR., *B.* **21**, 1107, 1109). — Kp_{720}: 261—263° (korr.).

Ameisensäure-isobutylanilid, N-Isobutyl-formanilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CHO$. *B.* Aus Formanilid, Isobutylbromid und alkoh. Kali auf dem Wasserbade (PI., CR., *B.* **21**, 1107, 1109). — Kp_{731}: 274° (korr.).

Ameisensäure-isoamylanilid, N-Isoamyl-formanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CHO$. *B.* Aus Formanilid, Isoamylbromid und alkoh. Kali auf dem Wasserbade (PI., CR., *B.* **21**, 1107, 1110). — Erstarrt nicht bei —12°. Kp_{728}: 285—286° (korr.) (PI., CR.); Kp_{14}: 153—156° (AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 45 Anm.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AU. D_4^{15}: 1,004 (PI., CR.).

Ameisensäure-diphenylamid, Formyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CHO$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 100 kg Diphenylamin (S. 174) mit 30 kg Ameisensäure auf 120—160° (WILLM, GIRARD, *Bl.* [2] **24**, 99; *B.* **8**, 1196; *J.* **1876**, 1201) oder durch mehrstündiges Erwärmen von Diphenylamin mit überschüssiger 90%iger Ameisensäure im Druckrohr auf dem Wasserbade (TOBIAS, *B.* **15**, 2866). Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diphenylaminblau (Syst. No. 1865) durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure (WILLM, GI.). — Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). Rhombisch (BODEWIG, *B.* **36**, 2472). F: 72,2—72,6° (SCHMIDT, *B.* **36**, 2477), 73—74° (WILLM, GI.). Kp_{13}: 189,5—190,5° (SCH., *B.* **36**, 2477). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (WILLM, GI.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 45. Brechungsvermögen in Toluollösung: SCH. — Liefert mit Salpeterschwefelsäure 4.4'-Dinitro-formyl-diphenylamin (Syst. No. 1671) (Höchster Farbw., D.R.P. 156388; *C.* **1905** I, 54). Wird von Kalilauge in Diphenylamin und Ameisensäure gespalten (WILLM, GI.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid zunächst auf 190—200° und später auf höhere Temperatur (z. B. 220°) geringe Mengen Acridin (Syst. No. 3088) (BERNTHSEN, *A.* **224**, 6). Gibt in heißem Benzol beim Behandeln mit P_2S_5 Thioformyl-diphenylamin (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1921).

Thioameisensäure-diphenylamid, Thioformyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}NS = (C_6H_5)_2N \cdot CHS$. *B.* Aus Formyl-diphenylamin in heißem Benzol mit P_2S_5 (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1921). — Citronengelbe Prismen. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle behalten ihren Glanz beliebig lange, die aus Benzol erhaltenen werden schnell trüb und undurchsichtig. F: 108—109°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther. — Liefert mit Methyljodid das Jodmethylat des Thioformyl-diphenylamins (s. u.).

Jodmethylat des Thioformyl-diphenylamins $C_{14}H_{14}NIS$. *B.* Aus Thioformyl-diphenylamin und CH_3I beim Erwärmen (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1922). — Citronengelbe Prismen. Zersetzt sich langsam beim Erwärmen. Unlöslich in Wasser, löslich in Aceton und Chloroform mit gelber Farbe, leicht löslich in kaltem Alkohol. Die farblose alkoh. Lösung nimmt beim Erwärmen eine gelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Auftreten von Mercaptangeruch. Spaltet beim Erwärmen mit Wasser, Säuren oder Alkalien Diphenylamin ab. Beim Einkochen mit Ameisensäure erhält man eine grüne Lösung, deren Färbung beim Erkalten in Gelb umschlägt; bei erneutem Erwärmen tritt wieder die grüne Färbung auf.

N-Phenyl-formiminomethyläther, Isoformanilid-O-methyläther $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Formanilid und Methyljodid durch allmähliches Zugeben von trocknem Silberoxyd, Versetzen mit Äther und nachfolgendes ca. 2-stdg. Erhitzen, neben N-Methyl-formanilid und N.N'-Diphenyl-formamidin (LANDER, *Soc.* **83**, 417). Aus Silberformanilid und CH_3I in wenig Äther bei gewöhnlicher Temperatur (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* **12**, 498; Co., *B.* **23**, 2274). — Flüssig. Kp_{15}: 83—84° (SCHMIDT, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 516). Kp: 196—198° (Co., KL.). $D_4^{7,4}$: 1,03474; $n_D^{10,5}$: 1,53821 (SCH.). — Wird beim Stehen an der Luft oder bei Behandlung mit Salzsäure in N.N'-Diphenyl-formamidin umgewandelt (Co., KL.). Liefert bei 8-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 230—240° neben N.N'-Diphenyl-formamidin etwa 40% der Theorie an N-Methyl-formanilid (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1470). Wird Isoformanilid-O-methyläther zu einer wäßr.-alkoh. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gegeben, so scheidet sich Formanilidoxim (S. 233) ab (Co., CLAPP, *Am.* **13**, 528). Isoformanilid-O-methyläther liefert bei 24-stdg. Stehen mit Cyanamid in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur N-Phenyl-N'-cyan-formamidin (S. 233) (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 520). Liefert bei 2-stdg. Kochen mit Diäthylamin N.N'-Diäthyl-N'-phenyl-formamidin (Co., WH.). Gibt mit Anilin oder salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Wasser N.N'-Diphenyl-formamidin (Co., KL.). Bildet bei mehrtägigem Stehen mit Methylanilin N-Methyl-N.N'-diphenyl-formamidin (S. 237) (Co., WH.). Wird durch Phenylhydrazin in Formanilidphenylhydrazon (Syst. No. 2009) umgewandelt (SCH., *B.* **36**, 2481).

N-Phenyl-formiminoäthyläther, Isoformanilid-O-äthyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim 24-stdg. Stehen von Silberformanilid mit der berechneten Menge Äthyljodid in trocknem Äther (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 274; vgl. COMSTOCK, CLAPP, *Am.* **13**, 526, 527). Bei 2—3 tägigem Kochen von Formanilid mit Orthoameisensäureäthylester in Gegenwart von etwas salzsaurem Anilin (CLAISEN, *A.* **287**, 365). Bei 8—9-stdg.

Kochen von N.N'-Diphenyl-formamidin mit Orthoameisensäureäthylester (CLAI.). Neben N.N'-Diphenyl-formamidin bei 8—9-stdg. Kochen von 45 g Anilin mit 75 g Orthoameisensäureäthylester an einem so kurzen Steigrohr, daß nur der entstehende Alkohol abdestillieren kann (CLAI.). — Flüssigkeit, die in reinem Zustand angenehm aromatisch riecht (CLAI.). Kp_{23}: 107—108° (SCHMIDT, *B.* **38**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 516, 522); Kp_{29}: 110—110,6° (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 516); Kp_{40}: 128° (CLAI.). Kp_{761}: 213—215° (COM., CLAPP). Siedet bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei 212° (CLAI.). D^{15}: 1,09 (CLAI.). $D_4^{17,4}$: 1,0090; $D_4^{20,0}$: 1,0051 (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 523). n_α^{20}: 1,52267; n_D^{20}: 1,52787; n_γ^{20}: 1,55388 (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 523, 524). $n_D^{17,4}$: 1,52978 (SCH., *B.* **38**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 523). — Lagert sich bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 230—240° zu etwa 65% in N-Äthyl-formanilid um (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1471). Liefert beim Stehen mit Wasser N.N'-Diphenyl-formamidin (CLAI.). Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid N-Acetyl-formanilid; analog reagieren Benzoylchlorid (WHEELER, WALDEN, *Am.* **19**, 130, 134) und Benzolsulfochlorid (WHE., WAL.; WHE., SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 757). Liefert beim 12-stdg. Stehen mit in wenig Äther gelöstem p-Toluidin N-Phenyl-N'-p-tolyl-formamidin (Syst. No. 1687) (WHE., JOHNSON, *B.* **32**, 36).

N-Phenyl-formiminopropyläther, Isoformanilid-O-propyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Silberformanilid und Propyljodid (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* **13**, 528). — Flüssig. Kp_{760}: 233—235°.

N.N-Diäthyl-N'-phenyl-formamidin $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von Isoformanilid-O-methyläther und Diäthylamin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 519). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 273—275°. — $C_{11}H_{16}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 147°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

N.N'-Diphenyl-formamidin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloroform mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 180—190° (A. W. HOFMANN, *C. r.* **47**, 352; *A. ch.* [3] **54**, 197; *J.* **1858**, 354). Man erhitzt eine Mischung von Ameisensäure mit Anilin zunächst zur Austreibung des Wassers, dann einige Zeit am Rückflußkühler und destilliert das Reaktionsprodukt (WEITH, *B.* **9**, 457). Aus Ameisensäure und Anilin in Gegenwart von Pikrinsäure bei 45° (GOLDSCHMIDT, BRÄUER, *B.* **39**, 108). Bei 3/4-stdg. Kochen von 37 g Anilin (2 Mol.-Gew.) mit 30 g Orthoameisensäureäthylester (1 Mol.-Gew.) an einem so kurzen Steigrohr, daß nur der entstehende Alkohol abdestillieren kann (CLAISEN, *A.* **287**, 366; vgl. WICHELHAUS, *B.* **2**, 116) oder bei bloßem Stehen dieser Komponenten in Eisessig oder 30%iger Essigsäure (CLAI.). Beim Versetzen von salzsaurem Formiminoäthyläther mit einer äther. Anilinlösung (PINNER, *B.* **16**, 358). Durch 1-stdg. Erwärmen von salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) mit Anilin in Benzol, neben Formamidin (DAINS, *B.* **35**, 2498). Beim 6-stdg. Erhitzen von Phenylisocyanid mit alkoh. Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 130° (NEF, *A.* **270**, 280). Beim 1—2-stdg. Kochen von Phenylisocyanid mit Anilin, neben Benzonitril (WEITH, *B.* **9**, 454; NEF, *A.* **270**, 281; vgl. WEITH, *B.* **8**, 213; WADE, *Soc.* **81**, 1604). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in auf 100° erwärmtes Formanilid (WALLACH, *B.* **15**, 208; TOBIAS, *B.* **15**, 2449). Beim Behandeln von Formanilid mit PCl_5 (WALLACH, *A.* **214**, 233). Beim 3-stdg. Kochen von 21,5 g Formanilidsilber, in Äther suspendiert, mit 17 g Methyljodid, neben N-Methyl-formanilid und Isoformanilid-O-methyläther (LANDER, *Soc.* **83**, 417). Beim Erwärmen von Formanilid mit Chlorameisensäureäthylester, neben Phenylurethan, Phenyl-formyl-urethan und anderen Produkten (LELLMANN, *B.* **14**, 2512; WHEELER, METCALF, *Am.* **19**, 217). Beim Erhitzen von Formanilid mit salzsaurem Anilin (TOBIAS, *B.* **15**, 2449). Beim Behandeln äquimolekularer Mengen von Formanilid und Anilin mit Phosphortrichlorid (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 417; ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 224). Aus Isoformanilid-O-methyläther beim Stehen an feuchter Luft, bei Behandlung mit Salzsäure oder bei Einw. von Anilin oder von salzsaurem Anilin in Gegenwart von viel Wasser (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* **12**, 499). Beim Erhitzen von Thiooxanilsäure (Syst. No. 1618) oder ihrem Anilinsalz, neben Thioformanilid (REISSERT, *B.* **37**, 3714). Beim Eingießen von Brenztraubensäure-phenylimid-chlorid (Syst. No. 1652) in wenig Alkohol (NEF, *A.* **270**, 297). — *Darst.* Das salzsaure Salz entsteht bei kurzem Stehen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin, gelöst in 2 Tln. Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Orthoameisensäureäthylester (CLAISEN, *A.* **287**, 367). Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Orthoameisensäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin 1/2 Stde. auf 100° und krystallisiert das Produkt um (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 473; HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3116).

Nadeln (aus Benzol). F: 135—136° (WEITH, *B.* **9**, 455), 138—139° (CLAISEN, *A.* **287**, 366), 138° (NEF, *A.* **270**, 297), 143° (DAINS, *B.* **35**, 2498). Destilliert zum größten Teile unzersetzt (WEITH); sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, leicht in Äther, Benzol (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 473); 50 ccm einer bei 9° gesättigten Petrolätherlösung enthalten 0,0200 g (ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 224). — N.N'-Diphenyl-formamidin wird beim

12-stdg. Stehen mit rauchender Salpetersäure in 4-Nitro-anilin (Syst. No. 1671) umgewandelt (Zw., WALTHER). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. alkoh. Lösung Formanilidoxim (Zw., WALTHER). Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Alkohol rasch in Anilin und Formanilid (TOBIAS, *B.* **15**, 2450; WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 473; DAINS, *B.* **35**, 2498). Zerfällt beim Erhitzen im H_2S-Strome auf 140—150° in Anilin und Thioformanilid (BERNTHSEN, *B.* **10**, 1241; *A.* **192**, 35). Werden N.N'-Diphenyl-formamidin und Methyljodid 7 Stdn. auf 135—140° erhitzt, so entsteht N-Methyl-N.N'-diphenyl-formamidin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **20**, 859). N.N'-Diphenyl-formamidin liefert beim mehrstündigen Erhitzen mit Acetylaceton (Bd. I, S. 777) auf 140—145° Anilinomethylen-acetylaceton (S. 212) (DAINS). Liefert bei längerem Kochen mit Orthoameisensäureäthylester Isoformanilid-O-äthyläther (CLAI.). Gibt mit Acetanhydrid und Natriumacetat Acetanilid (HELLER, KÜHN). Liefert mit Thiobenzoesäure in Benzol die Verbindung $C_{20}H_{18}ON_2S$ (s. u.) (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 447). Gibt beim Erhitzen mit Benzylcyanid auf ca. 150° Anilinomethylen-benzylcyanid (Syst. No. 1652), mit Malonsäure-diäthylester Anilinomethylen-malonsäure-äthylester-anilid (Syst. No. 1654), mit Cyanessigsäure-äthylester Anilinomethylen-cyanessigsäure-äthylester (Syst. No. 1654) (DAINS), mit Acetessigester α-Anilinomethylen-acetessigsäure-anilid (Syst. No. 1653) und α-Anilinomethylen-acetessigester (Syst. No. 1653) (DAINS). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem o-Toluidin N-Phenyl-N'-o-tolyl-formamidin (Syst. No. 1676) (Zw., WALTHER). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin Formanilidphenylhydrazon (Syst. No. 2009) (WALTHER; Zw., WALTHER). Gibt beim Erhitzen mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) auf 130—150° 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) und Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]

$$\begin{array}{l}N{=}C(CH_3)\\ \vert \\ N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}\!\!>C{:}CH\cdot HC<\!\!\begin{array}{l}C(CH_3){=}N\\ \qquad\quad\ \vert \\ CO{-\!\!-}\ N\cdot C_6H_5\end{array}$$

(Syst. No. 4139) (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1153).

$C_{13}H_{12}N_2 + HCl + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (DAINS, *B.* **35**, 2498). F: 255° (NEF, *A.* **270**, 297). — Pikrat $C_{13}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 193° (DAINS), 187° (Zw., WALTHER). Leicht löslich in Wasser, heißem Eisessig und Alkohol (Zw., WALTHER). — Benzoesaures Salz $C_{13}H_{12}N_2 + 2C_7H_6O_2$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-formamidin durch Erwärmen mit Benzoesäure und etwas Natriumbenzoat in Benzol (HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3116). Nadeln (aus Ligroin). F: 177—178°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht in heißem Alkohol. — $2C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (WEITH, *B.* **9**, 455). Hellgelbe Blättchen. F: 228° (Zw., WALTHER).

Verbindung $C_{20}H_{18}ON_2S$. *B.* Aus Thiobenzoesäure und N.N'-Diphenyl-formamidin in Benzol (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 447). — Nadeln (aus Benzol). F: 130—131°. — Beim Erhitzen auf 145—150° entsteht Benzanilid und Thioformanilid.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-formamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Formanilid, Methylanilin und PCl_3 (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **20**, 859; *B.* **32**, 40). Aus Isoformanilid-O-methyläther (S. 235) und Methylanilin bei mehrtägigem Stehen (COMSTOCK, W., *Am.* **13**, 519). In geringer Menge beim 7-stdg. Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formamidin und Methyljodid auf 135—140° (W., J., *Am.* **20**, 859). — Hellgelbes Öl. Wird bei —15° dickflüssig, aber noch nicht fest (W., J., *Am.* **20**, 860). Kp_{22}: 214° (C., W.); Kp_{26}: 218,5—219° (W., J., *Am.* **20**, 859). Leicht löslich in kaltem Petroläther und den gewöhnlichen Solvenzien (W., J., *Am.* **20**, 860). — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. Durchsichtige rhomboedrische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 228°. Sehr leicht löslich in Wasser (W., J., *Am.* **20**, 860). — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$. Sechsseitige Tafeln. F: 145° (W., J., *Am.* **20**, 860).

Isothioformanilid-S-äthyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Thioformanilid mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Äthylbromid in alkoh. Lösung (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 145). — Unangenehm riechendes, schweres Öl. Kp: 230—240°. — Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich unter Bildung von N.N'-Diphenylformamidin.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot S\cdot CH{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Anilin und trithiokohlensaurem Kalium K_2CS_3 im Wasserbade (TARUGI, MAGRI, *G.* **39** I, 417). Beim Erhitzen von Thioformanilid im geschlossenen Rohr auf 180° (NICOL, *B.* **15**, 211). — Schuppen und Platten (aus Alkohol durch Wasser). F: 140°; fast unlöslich in heißem Benzol, leicht löslich in Alkohol; löst sich in heißer Natronlauge und zerfällt dann in H_2S, Ameisensäure und Anilin (N.). — $C_{14}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (N.).

Essigsäure-anilid, Acetanilid, Antifebrin $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$.

Bildung.

Aus Methylphenylketoxim (Bd. VII, S. 278) durch Erhitzen mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° (BECKMANN, *B.* **20**, 1509) oder mit einem mit HCl gesättigten Gemisch von Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° (BE., *B.* **20**, 2581)

oder mit 10 Tln. Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (BE., *B.* **20**, 2583). Aus Anilin und Keten (Bd. I, S. 724) (STAUDINGER, KUBINSKY, *B.* **42**, 4214). Beim Kochen von Anilin mit Eisessig (WILLIAMS, *Soc.* **17**, 106; *A.* **131**, 289). Acetanilid entsteht auch aus Anilin und wäßr. Essigsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder beim Kochen (TOBIAS, *B.* **15**, 2868, 2869) oder besser beim Erhitzen unter Druck auf 150—160° (MATHESON & Co., D.R.P. 98070; *Frdl.* **5**, 752; *C.* **1898** II, 743). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 165° (DUNLAP, *Am. Soc.* **24**, 760). Beim Erhitzen von Anilin mit Äthylacetat im geschlossenen Rohr auf 200—220° (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3071). Beim Erhitzen von Anilin mit Phenylacetat (LAUTH, *Bl.* [2] **3**, 164; *A.* **139**, 356). Aus Anilin und Essigsäureanhydrid (GERHARDT, *A.* **87**, 165). Aus Anilin und Essigsäureanhydrid in wäßr. Lösung (HINSBERG, *B.* **23**, 2962; PINNOW, *B.* **33**, 417; A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] **33**, 784). Durch Schütteln einer Lösung von Anilin in verd. Essigsäure mit Essigsäureanhydrid (A. LU., L. LU., BA.; vgl. PINNOW). Man löst 18,6 g Anilin in 40 ccm trocknem Benzol, fügt 20,4 g Essigsäureanhydrid allmählich hinzu und läßt über Nacht stehen (KAUFMANN, *B.* **42**, 3481). Aus salzsaurem Anilin und Essigsäureanhydrid bei 130—140° (FRANZEN, *B.* **42**, 2468). Aus salzsaurem Anilin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer Lösung von Natriumacetat in wenig Wasser (A. LU., L. LU., BA.; vgl. PINNOW). Beim Eintragen von Acetylchlorid in Anilin (GERHARDT, *A.* **87**, 164). Zur Bildung durch Einw. von Acetylchlorid auf Anilin vgl. auch BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 215. Beim Erhitzen von Anilin mit 1 Mol.-Gew. Acetamid am Rückflußkühler (KELBE, *B.* **16**, 1199, 1200). Durch Mischen von Anilin mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 661). Man läßt zu 1 Mol.-Gew. Anilinmagnesiumjodid $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ (S. 115) in Äther $^1/_2$ Mol.-Gew. Äthylacetat tropfen und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (BODROUX, *C. r.* **139**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832). Durch Erhitzen von Phenylisocyanid (S. 191) mit Thioessigsäure zum Sieden (PAWLEWSKI, *B.* **32**, 1425). Durch Erhitzen von Formanilid mit Acetylchlorid (PICTET, *B.* **23**, 3013). Beim Kochen von Malonsäuredianilid mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 337). Beim Erhitzen von Milchsäureanilid mit Essigsäureanhydrid auf den Siedepunkt des Anhydrids (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 73). Beim Kochen von Carbanilid mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (v. PECHMANN, SCHMITZ). Bei 3-stdg. Erhitzen von Phenylsenföl mit Essigsäure im geschlossenen Rohr auf 135—140° (WERNER, *Soc.* **59**, 544). Bei halbstündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylsenföl und Thioessigsäure zum Sieden (PAWL., *B.* **32**, 1426).

Darstellung.

Man kocht 3 Tle. Anilin und 1 Tl. stärkster Essigsäure, in Wasser oder Alkohol gelöst, mehrere Stunden am Rückflußkühler und verrührt nach dem Erkalten mit so viel gebranntem Gips, daß harte Klümpchen entstehen, aus welchen man das Acetanilid mit siedendem Wasser oder verd. heißem Alkohol extrahiert (GAWALOWSKI, *C.* **1905** II, 38). Man kocht 20 g Anilin mit 30 g Eisessig am Rückflußkühler 6—10 Stdn., bis eine Probe beim Erkalten erstarrt, gießt dann das Reaktionsgemisch in 500 ccm heißes Wasser und kocht mit Tierkohle auf; das Filtrat scheidet beim Erkalten Acetanilid aus, das noch durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden muß (E. FISCHER, Darstellung organischer Präparate [Braunschweig 1922], S. 7).

Physikalische Eigenschaften.

Blätter (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (BÜCKING, *Z. Kr.* **1**, 304; *J.* **1877**, 679; KAHRS, *Z. Kr.* **40**, 483; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 225). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 64). F: 113—114° (Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 1). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOGOJAWLENSKI, *Ph. Ch.* **27**, 594. Ist schon bei 95° merkbar flüchtig (PUCKNER, *C.* **1905** II, 1742). Kp_{725}: 301,5° (korr.); Kp_{760}: 303,8° (korr.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1111); Kp_{760}: 305° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1217). D (fest): 1,219 (KAHRS). D_4 (fest): 1,2105 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613). Löslich in 189 Tln. Wasser von 6° (STAEDEL, ARENDT, *J.* **1884**, 425). Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,46%, bei 50° 0,84%, bei 80° 3,45% Acetanilid (PAWL., *B.* **32**, 1425). Geschwindigkeit der Auflösung in Wasser: BRUNER, TOŁŁOCZKO, *Ph. Ch.* **35**, 287. Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 293; SEIDELL, *Am. Soc.* **29**, 1089. 100 ccm Benzol lösen bei 14° 0,468 g (SAPORETTI, *C.* **1909** II, 469). Es enthalten in 100 g gesättigter Lösung: Wasser 0,56 g (bei 25°), Äther 7,7 g (bei 25°), Chloroform 16,6 g (bei 25°), Aceton 31,15 g (bei 30—31°), Benzol 2,46 g (bei 30—31°), Benzaldehyd 18,83 g (bei 30—31°), Amylacetat 10,46 g (bei 30—31°), Anilin 19,38 g (bei 30—31°), Amylalkohol 14,00 g (bei 25°), 99,5%ige Essigsäure 33,21 g (bei 21,5°), Xylol 1,65 g (bei 32,5°), Toluol 0,50 g (bei 25°) (SEIDELL, *Am. Soc.* **29**, 1091) Löslichkeit in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform und Toluol; Dichten der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: SPEYERS, *C.* **1902** II, 1239. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, PELZER, *Ph. Ch.* **23**, 453, in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **95**, 1621. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol, Äther und Chloroform: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **93**, 888. Erstarrungspunkt der Gemische von Acetanilid mit

p-Nitro-acetanilid: KÜSTER, *Ph. Ch.* **8**, 599. Molekulare Verbrennungswärme des Acetanilids bei konstantem Volumen: 1016,1 Cal.; bei konstantem Druck: 1016,8 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] **4**, 230), 1010,8 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **52**, 60). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1217. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 336. — Acetanilid bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, z. B. mit Chlorwasserstoff $2C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + HCl$ (NOELTING, WEINGÄRTNER, *B.* **18**, 1340) und $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + HCl$ (KNORR, *A.* **245**, 375 Anm.); vgl. dazu WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 672. Festes Acetanilid absorbiert 1 Mol. HCl (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 324). Hydrolyse des salzsauren Salzes: WOOD, *Soc.* **83**, 576; FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1722.

Chemisches Verhalten.

Acetanilid gibt beim Leiten seiner Dämpfe durch ein hellrotglühendes Rohr N.N'-Diphenyl-harnstoff, Anilin, Benzol und Blausäure (NIETZKI, *B.* **10**, 476). Bei der elektrolytischen Reduktion von Acetanilid in schwefelsaurer Lösung werden geringe Mengen N-Äthyl-anilin gebildet (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 72). Beim Einleiten von HCl in geschmolzenes Acetanilid entsteht N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 248) (WALLACH, *B.* **15**, 208). Acetanilid gibt bei Gegenwart von Natriumdicarbonat mit einer $^3/_{10}$ n-Chlorkalklösung bei gewöhnlicher Temperatur N-Chlor-acetanilid (Syst. No. 1665) (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1050; **79**, 277; vgl. SLOSSON, *Am.* **29**, 299). Beim Chlorieren von Acetanilid unter anderen Bedingungen (Einw. stärkerer Hypochloritlösungen, Chlorieren durch gasförmiges Chlor in Wasser oder Eisessig) entstehen kernchlorierte Verbindungen; es können je nach den Versuchsbedingungen entstehen: 2-Chlor-acetanilid (Syst. No. 1670) (CHATT., ORT., *Soc.* **79**, 469; JONES, ORTON, *Soc.* **95**, 1056), 4-Chlor-acetanilid (Syst. No. 1670) (MILLS, *Proc. Royal Soc. London* **10**, 591; *J.* **1860**, 349; *A.* **121**, 284; WITT, *B.* **9**, 1226; JACKSON, WING, *Am.* **9**, 352; CASTORO, *G.* **28** II, 313; CHATT., ORT., *Soc.* **79**, 469; SLOSSON, *Am.* **29**, 302; JON., ORT.), N.4-Dichlor-acetanilid (Syst. No. 1670) (CHATT., ORT., *Soc.* **79**, 278), 2.4-Dichlor-acetanilid (Syst. No. 1670) (WITT, *B.* **7**, 1601; **9**, 1226; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 95; JACK., WING; CASTORO; REED, ORT., *Soc.* **91**, 1553; JON., ORT.), N.2.4-Trichlor-acetanilid (Syst. No. 1670) (CHATT., ORT., *Soc.* **75**, 1052; **79**, 280; vgl. WITT, *B.* **9**, 1226; CHATT., EVANS, *Soc.* **89**, 849). Neben 2- und 4-Chlor-acetanilid kann bei der Chlorierung von Acetanilid in verd. Essigsäure auch N-Chlor-acetanilid erhalten werden, wenn die Konzentration der Essigsäure $2^0/_0$ nicht übersteigt; die Ausbeute an N-Chlor-acetanilid steigt bei noch weitergehender Verdünnung der Essigsäure, sowie in Gegenwart großer Mengen Natriumacetat (JONES, ORTON, *Soc.* **95**, 1057; vgl. auch BENDER, *B.* **19**, 2272). Acetanilid liefert beim Erwärmen mit Königswasser auf dem Wasserbade je nach Dauer des Erhitzens 2.4-Dichlor-acetanilid oder 2.4.6-Trichlor-acetanilid (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 21). Acetanilid gibt mit Chlorstickstoff in Benzol 4-Chlor-acetanilid (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2645). Acetanilid gibt mit unterbromiger Säure in Gegenwart von Kaliumdicarbonat bei 0^0 N-Brom-acetanilid (Syst. No. 1665) (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3577; vgl. SLOSSON, *B.* **29**, 3266; *Am.* **29**, 303). Gibt mit 2 At.-Gew. Brom in Eisessig das Perbromid des bromwasserstoffsauren 4-Brom-acetanilids $2C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + HBr + Br_2$ (Syst. No. 1670); verdünnt man den Eisessig mit Wasser, so entsteht glatt 4-Brom-acetanilid (FRIES, *A.* **346**, 171; vgl. REMMERS, *B.* **7**, 346). Bromiert man Acetanilid in sehr verd. Eisessiglösung in Gegenwart von Natriumacetat, so erhält man 2.4-Dibrom-acetanilid (FRIES). Bei der Einw. von Brom auf Acetanilid in wäßr. Lösung oder Suspension wird ein Gemisch von viel 4-Brom-acetanilid und wenig 2.4-Dibrom-acetanilid erhalten (MILLS, *Proc. Royal Soc. London* **10**, 590; *J.* **1860**, 349; *A.* **121**, 282; REMMERS, *B.* **7**, 346). Acetanilid liefert mit einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und Salpetersäure (D: 1,398) 2.4-Dibrom-acetanilid (MANNINO, DI DONATO, *G.* **39** II, 21, 22). Leitet man in eine Lösung von Acetanilid in viel Eisessig 1 Mol.-Gew. Chlorjod ein, so wird 4-Jod-acetanilid gebildet (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 108). Acetanilid gibt mit Salpetersäure (D: 1,46—1,50) bei 0^0 als Hauptprodukt 4-Nitro-acetanilid neben geringeren Mengen 2-Nitro-acetanilid (KÖRNER, *G.* **4**, 318; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **197**, 83; REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 320; vgl. A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **10**, 589 Anm.). HOLLEMAN, SLUITER (*R.* **25**, 210; vgl. HOLL., *B.* **39**, 1715) erhielten bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,46) auf Acetanilid bei 0^0 fast reines 4-Nitro-acetanilid und neben diesem bei der Verwendung von Säuren höherer Konzentration mit letzterer steigende Mengen 2.4-Dinitro-acetanilid, aber kein 2-Nitro-acetanilid. Beim Nitrieren von Acetanilid in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,478) unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung erhält man hauptsächlich 4-Nitro-acetanilid neben wenig 2-Nitro-acetanilid (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 262). Bei der Nitrierung von Acetanilid mit Salpetersäure in Gegenwart von Oxalsäure oder von Trichloressigsäure unter Kühlung entsteht 4-Nitro-acetanilid (TINGLE, BLANCK, *Am.* **38**, 609; *Am. Soc.* **30**, 1407). Läßt man auf Acetanilid in Eisessig in Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine mit etwas Harnstoff versetzte und mit Eisessig verdünnte Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung einwirken, so erhält man als Hauptprodukt 2-Nitro-acetanilid und geringere Mengen 4-Nitro-acetanilid (WITT, UTERMANN, *B.* **39**, 3901; **41**, 3090 Anm.; vgl. ORTON, *B.* **40**, 370). Bei der Einw. von Acetylnitrat

auf Acetanilid entsteht ausschließlich 2-Nitro-acetanilid (PICTET, KHOTINSKY, *C. r.* **144**, 212; *B.* **40**, 1165). Mit Diacetyl-orthosalpetersäure entsteht 4-Nitro-acetanilid neben geringen Mengen 2-Nitro-acetanilid (PICTET, *C.* **1903** II, 1109). Bei der Einw. von Benzoylnitrat auf Acetanilid in CCl_4 bei tiefer Temperatur bildet sich ein krystallinisches, sehr explosives Produkt, das beim Stehen in 2-Nitro-acetanilid übergeht (BUTLER, *B.* **39**, 3806). Acetanilid liefert mit KNO_3 in Schwefelsäuremonohydrat 2.4.6-Trinitro-anilin (Pikramid) (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3091, 3095). Zur Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Acetanilid vgl. ARMSTRONG, *Report of the Brit. Assoc. for the advancement of science* **1899**, 684, 686. Bei der Destillation von 3 Mol.-Gew. Acetanilid mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ entstehen Acetylchlorid und N.N'-Diphenyl-acetamidin (PICTET, *B.* **23**, 3015). Bei 4-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen Acetanilid und $POCl_3$ am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wird neben N.N'-Diphenyl-acetamidin die Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 243) erhalten (SILBERSTEIN, D. R. P. 137121; *Frdl.* **7**, 646; *C.* **1903** I, 107). Acetanilid gibt mit PCl_5 in äquimolekularen Mengen bei niederer Temperatur eine in Prismen krystallisierende Verbindung (vielleicht Essigsäureanilidchlorid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CH_3$), die an der Luft unter Abspaltung von HCl in Essigsäure-phenylimid-chlorid (S. 248) übergeht (WALLACH, HOFFMANN, *A.* **184**, 87). Gibt man 1 Mol.-Gew. Acetanilid zu 3 Mol.-Gew. PCl_5, läßt das Gemisch bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade, so erhält man die Verbindung $C_8H_8N_2Cl_2$ (S. 242) (MICHAEL, *Am.* **9**, 217). Läßt man das gleiche Gemisch eine Woche bei 35° stehen, so erhält man die Verbindung $C_{33}H_{35}N_4Cl_7$(?) (S. 242) (MI., *Am.* **9**, 218). Läßt man auf Acetanilid PCl_5 einwirken, löst das Reaktionsprodukt in Benzol und leitet in die Benzol-Lösung H_2S ein, so erhält man Thioacetanilid (S. 245) (LEO, *B.* **10**, 2134). Durch Erhitzen von Acetanilid mit P_2S_5 im Wasserbade wird ebenfalls Thioacetanilid gebildet (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 339). Beim Kochen von 5 Tln. Acetanilid mit 3 Tln. Schwefel werden unter Entwicklung von CO_2 und H_2S Bis-[benzthiazolyl-(2)] $C_6H_4<{N \atop S}>C-C<{N \atop S}>C_6H_4$ (Syst. No. 4630) und wenig 2-Methyl-benzthiazol $C_6H_4<{N \atop S}>C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4195) gebildet (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1226). Beim Erwärmen von Acetanilid mit Chlorschwefel S_2Cl_2 auf 100° entstehen 4.4'-Bis-acetamino-diphenyldisulfid (Syst. No. 1853) und 4.4'-Bis-acetamino-diphenyltrisulfid (Syst. No. 1853) (SCHMIDT, *B.* **11**, 1170). Das salzsaure Salz des Acetanilids $2\,C_8H_9ON + HCl$ (S. 242) gibt bei ½-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° N.N'-Diphenyl-acetamidin, bei 6-stdg. Erhitzen auf 280° Flavanilin (Syst. No. 3400) (NOELTING, WEINGÄRTNER, *B.* **19**, 1340). Acetanilid gibt beim Erhitzen mit 1 Tl. $ZnCl_2$ auf 250—270° (FISCHER, RUDOLPH, *B.* **15**, 1500; Höchster Farbw., D.R.P. 19766; *Frdl.* **1**, 164) oder beim Erhitzen mit 2 Tln. salzsaurem Anilin und 2 Tln. $ZnCl_2$ auf 230—250° Flavanilin (Syst. No. 3400) (Höchster Farbw.). Acetanilid gibt beim Zusammenschmelzen mit HgO die Verbindung $Hg[N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5]_2$ (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **7**, 624). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man zu einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Acetanilid und 1 Mol.-Gew. $HgCl_2$ Soda bis zur stark alkal. Reaktion fügt (PICCININI, *G.* **24** II, 453). Beim Eintragen von 32 g Quecksilberacetat in eine siedende Lösung von 13,5 g Acetanilid in 300 g Wasser entsteht p-Acetamino-phenylquecksilberacetat $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 2355) (PESCI, *G.* **24** II, 449; DIMROTH, *B.* **35**, 2039). Beim längeren Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Acetanilid mit 2 Mol.-Gew. Quecksilberacetat auf etwa 115° wird 2.4-Bis-acetoxymercuri-acetanilid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2355) gebildet (PESCI, *Ch. Z.* **23**, 58). Acetanilid wird von verd. Säuren oder Alkalien zu Anilin und Essigsäure verseift (STÄDELER, ARNDT, *J.* **1864**, 425). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1400.

$NH \cdot CO \cdot CH_3$ (Benzolring) $-Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, $Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$

Beim gelinden Erwärmen von Natriumacetanilid in Xylol mit Methyljodid entsteht N-Methyl-acetanilid (S. 245) (HEPP, *B.* **10**, 328). Acetanilid liefert in Benzol beim Kochen mit Methyljodid in Gegenwart von Ag_2O N-Methyl-acetanilid und N-Phenyl-acetiminomethyläther (S. 248) (LANDER, *Soc.* **79**, 691). Beim Erhitzen von Acetanilid mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. KOH in 95%igem Alkohol und 1 Mol.-Gew. Äthylbromid wird N-Äthyl-acetanilid (S. 246) gebildet (PICTET, *B.* **20**, 3423). Dieses entsteht auch aus Natriumacetanilid mit Äthyljodid in Xylol (ELSBACH, *B.* **15**, 690). Beim Erhitzen von Acetanilid mit Äthyljodid in Gegenwart von Ag_2O entsteht nur N-Phenyl-acetiminoäthyläther (S. 248) (LAN., *Soc.* **77**, 737; vgl. LAN., *Soc.* **79**, 692). Acetanilid reagiert mit Dimethylsulfat unter Bildung des methylschwefelsauren Salzes des N-Phenyl-acetiminomethyläthers (S. 248) (BÜHNER, *A.* **333**, 293). Erhitzt man Acetanilid mit 1 Mol.-Gew. trocknem Natriumäthylat in einer Retorte auf 160—170°, so destilliert Alkohol ab und es bleibt als Rückstand Natriumacetanilid NaC_8H_8ON (S. 242) (SEIFERT, *B.* **18**, 1356). Erhitzt man Acetanilid mit einer Lösung von 2½ At.-Gew. Natrium in ganz wasserfreiem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 170—200°, so erhält man neben viel Anilin Äthylanilin (SEIFERT). Dieses entsteht reichlicher, wenn man Acetanilid mit 1 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 250°

erhitzt (NEF, A. 318, 140). Beim Erhitzen von Acetanilid mit Resorcin und Phosphoroxychlorid entsteht ein brauner Phenolfarbstoff (WEINSCHENK, D.R.P. 140421; C. 1903 I, 904). Kocht man Acetanilid mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure und verseift das Reaktionsprodukt mit siedender verd. Salzsäure, so erhält man ein Gemisch von 2-Amino-acetophenon (Syst. No. 1873) und 4-Amino-acetophenon (Syst. No. 1873) (KÖHLER, D.R.P. 56971; Frdl. 3, 21). Acetanilid gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Diacetylanilin (S. 250) (BISTRZYCKI, ULFFERS, B. 27, 92; YOUNG, Chem. N. 76, 77). Liefert mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade N-Acetyl-sulfanilsäure (SÖLL, STUTZER, B. 42, 4539). Beim Erhitzen von Acetanilid mit Acetylchlorid auf 170—180° am Rückflußkühler entsteht Diacetyl-anilin (KAY, B. 26, 2853). Dieses wird auch bei der Umsetzung von Quecksilberacetanilid mit Acetylchlorid in Benzol erhalten (WHEELER, Am. 18, 696, 698). Läßt man $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Acetanilid, CS_2 und Acetylbromid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Eis, so erhält man 4-Acetamino-acetophenon (Syst. No. 1873) (KUNCKELL, B. 33, 2641; D.R.P. 105199; Frdl. 5, 144). Analoge Verbindungen entstehen, wenn man statt Acetylbromid Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Chloracetylchlorid und α-Brom-propionylbromid anwendet (KUN.). Beim Erhitzen von Acetanilid mit symm. Diacetylhydrazin wird 3.5-Dimethyl-4-phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3798) gebildet (PELLIZZARI, ALCIATORE, R. A. L. [5] 10 I, 446). Natriumacetanilid reagiert mit Chloressigester in Benzol unter Bildung von Acetylanilinoessigsäureäthylester (PAAL, OTTEN, B. 23, 2594). Analog verläuft die Reaktion zwischen Natriumacetanilid und α-Brom-propionsäure-äthylester (PAAL, OTTEN). Acetanilid gibt in Benzol mit α-Brom-propionsäure-bromid ein öliges Produkt, das unter der Einw. der Luftfeuchtigkeit α-Brom-propionsäure-anilid liefert (BISCHOFF, B. 31, 2853). Setzt man Natriumacetanilid in heißem Benzol mit Butyrylchlorid um und behandelt das Reaktionsgemisch mit Wasser und Soda, so erhält man Butyranilid (PAAL, OTTEN, B. 23, 2589). Acetanilid liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure auf 310—350° im geschlossenen Rohr Benzanilid (BIEHRINGER, BORSUM, B. 39, 3353). Dieses entsteht neben Acetylchlorid beim Erhitzen von Acetanilid mit Benzoylchlorid auf 140° (PICTET, B. 23, 3012). Auch aus Natriumacetanilid wird durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in heißem Benzol und nachfolgende Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser und Soda Benzanilid erhalten (PAAL, OTTEN). Bei der Umsetzung von Acetanilid mit Oxalester in Benzol in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat entstehen die Natriumverbindung des Oxalessigsäure-äthylester-anilids $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1654) in geringer Menge und die Natriumverbindung des Oxalessigsäureanils $C_{10}H_7O_3N$ (Syst. No. 3237) als Hauptprodukt (WISLICENUS, SATTLER, B. 24, 1248). Natriumacetanilid absorbiert in der Kälte CO_2 unter Bildung von N-acetyl-carbanilsaurem Natrium $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2Na$ (Syst. No. 1639) (SEIFERT, B. 18, 1358). Setzt man Natriumacetanilid in heißem Benzol mit Chlorameisensäureäthylester um und behandelt das Reaktionsgemisch mit Wasser und verd. Sodalösung, so erhält man Phenylurethan (PAAL, OTTEN). Beim längeren Erhitzen äquimolekularer Mengen von Acetanilid und Phenylisocyanat im Wasserbade werden N-Acetyl-N.N'-diphenyl-harnstoff und N.N'-Diphenyl-harnstoff gebildet (BUSCH, BLUME, PUNGS, J. pr. [2] 79, 538). Beim Erhitzen von Acetanilid mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Gegenwart von $^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_3 entsteht N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 248) (A. W. HOFMANN, Z. 1866, 161; J. 1865, 413).

Biochemisches Verhalten.

Acetanilid ist geschmacklos, verursacht aber Brennen auf der Zunge (PLATT, Am. Soc. 18, 143). Ist weniger giftig als das Anilin (S. FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 29, 103). Zeigt in größeren Dosen alle giftigen Eigenschaften des Anilins (R. KOBERT, Die Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 795). Acetanilid erzeugt beim fiebernden Menschen Temperaturabfall und findet als Antipyreticum unter dem Namen Antifebrin Verwendung (CAHN, HEPP, P. C. H. 27, 415). Wird auch als Antineuralgicum und Antirheumaticum angewandt (G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG, HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Bd. I [Berlin 1925], S. 448). Wirkung des Acetanilids auf den Organismus des Hundes: GIBBS, REICHERT, Am. 13, 306. Acetanilid, innerlich eingenommen, geht zum Teil in den Harn als 4-Acetamino-phenylschwefelsäure (Syst. No. 1847) über (MÖRNER, H. 13, 15). Bei Verfütterung von Acetanilid an Kaninchen tritt an Glykuronsäure resp. an Schwefelsäure gebundenes p-Amino-phenol im Harn auf (JAFFÉ, HILBERT, H. 12, 305). Acetanilid, Hunden innerlich gegeben, geht in den Harn als gepaarte Glykuronsäuren bezw. gepaarte Schwefelsäuren über, durch deren Hydrolyse p-Amino-phenol und Carbonyl-o-aminophenol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}>CO$ entstehen (JAFFÉ, HILBERT).

Analytisches.

Wenn man eine Lösung von Acetanilid in konz. Schwefelsäure mit etwas gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ versetzt, entsteht eine rotviolette Färbung (TAFEL, B. 25, 412; vgl. auch SCHÄR, Ar. 232, 253). Weitere Farbenreaktionen des Acetanilids mit Oxydationsmitteln in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: SCHÄR, Ar. 232, 254. Wenn man 0,2 g Acetanilid mit 25

bis 30 Tropfen Salzsäure etwa 2 Minuten lang kocht, dann 1 Tropfen verflüssigtes Phenol, 5 ccm Wasser und 1—2 ccm Chlorkalklösung zusetzt, so tritt eine schmutzig violettblaue Färbung auf, die auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak in Indigoblau übergeht (Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [1926], S. 1). Weitere Farbenreaktionen des Acetanilids: FRESENIUS, *Fr.* **28**, 103; PLATT, *Am. Soc.* **18**, 142; BARRAL, *C.* **1904** I, 1107. Nachweis von Acetanilid nach Verabreichung an Rinder im Harn: GRÉGOIRE, HENDRICK, *C.* **1904** II, 155. Nachweis von Acetanilid neben Phenetidin: LENZ, *Fr.* **27**, 666.

Additionelle Verbindungen und Salze des Acetanilids.

Natriumacetanilid NaC_8H_8ON. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine heiße Lösung von Acetanilid in Xylol (BUNGE, *A. Spl.* **7**, 122). Man erhitzt 4 Tle. trocknes Acetanilid und 1 Tl. Natrium mit ca. 25 Tln. über Natrium destilliertem Xylol 2—3 Stdn. im Ölbad auf 130° (HEPP, *B.* **10**, 328). Man löst 1 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol, destilliert einen Teil des Alkohols im Wasserstoffstrom ab, fügt zum Rückstande 1 Mol.-Gew. Acetanilid und erhitzt das Gemisch im Wasserstoffstrom schließlich auf 150—160° (SEIFERT, *B.* **18**, 1358). Krystallinisches Pulver. — Verbindung von Acetanilid mit Natriummethylat $C_8H_9ON + CH_3ONa$. *B.* Beim Eintragen von gepulvertem Natriummethylat in eine absol.-äther. Lösung von Acetanilid (COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 91). Krystallinisch. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100° entweicht Methylalkohol, und es hinterbleibt Natriumacetanilid. — Verbindung von Acetanilid mit Natriumäthylat $C_8H_9ON + C_2H_5ONa$ (COH., A.). — Quecksilberacetanilid $Hg(C_8H_8ON)_2$. *B.* Durch Schmelzen von Acetanilid mit HgO (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **7**, 624). Man fügt zu einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Acetanilid und 1 Mol.-Gew. $HgCl_2$ Soda bis zur stark alkal. Reaktion (PICCININI, *G.* **24** II, 453). Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Zers.) (OPP., PFAFF). Wird beim Erwärmen mit KI-Lösung in HgI_2 und Acetanilid zerlegt (PIC.). Analog verläuft auch die Reaktion mit NH_4Br (PIC.).

$C_8H_9ON + HF$. Tafeln. Trübt sich beim Liegen an der Luft (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 43). — $C_8H_9ON + HCl$. Krystallinisch. Verliert bei längerem Stehen an der Luft HCl; dissoziiert bei Berührung mit Wasser (KNORR, *A.* **245**, 375 Anm.). — $2C_8H_9ON + HCl$. Nadeln (NOELTING, WEINGÄRTNER, *B.* **18**, 1340). Zieht an der Luft stark Wasser an und zerfällt nach einiger Zeit in Essigsäure und salzsaures Anilin (NOELTING, WEINGÄRTNER, *B.* **18**, 1340). — $2C_8H_9ON + HCl + I_2$. *B.* Durch Lösen eines der salzsauren Salze (s. o.) und Jod in heißem Eisessig (WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 676). Dunkelblaue Nadeln. — $C_8H_9ON + HBr$. Krystallinisch (WH., BA., PR., *Am.* **19**, 677). — $2C_8H_9ON + HBr$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (TOPIN, *A. ch.* [7] **5**, 128). — $2C_8H_9ON + HBr + I_2$. Dunkelrote Prismen (WH., BA., PR.). Triklin pinakoidal (WH., BA., PR.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 226). — $2C_8H_9ON + HI$. Platten (WHEELER, WALDEN, *Am.* **18**, 89; WH., BA., PR., *Am.* **19**, 678). — $2C_8H_9ON + HI + I_2$. Rubinrote Krystalle (WH., WALDEN, *Am.* **18**, 89). Triklin (WH., BA., PR., *Am.* **19**, 678). — $2C_8H_9ON + HI + I_4$. Tiefrotbraune Prismen (aus Eisessig) (WH., WALDEN, *Am.* **18**, 89). — Pikrat $C_8H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (TOPIN, *A. ch.* [7] **5**, 129).

$2C_8H_9ON + HCl + CuCl$. *B.* Aus Acetanilid und Cuprochlorid in einer heißen Lösung von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. starker Salzsäure und 2 Vol. Wasser (COMSTOCK, *Am.* **20**, 77). Löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton bei Gegenwart von Salzsäure. — $2C_8H_9ON + HBr + CuBr$. *B.* Aus Acetanilid und Cuprobromid in alkoh. Lösung mit etwas überschüssiger Bromwasserstoffsäure (COM.). Prismen. Färbt sich bei etwa 170° dunkel und schmilzt unter Zersetzung zwischen 185° und 195°. Löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure. — $C_8H_9ON + MgBr_2$. F: 209° (MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1719; **1907** I, 1534; *Z. a. Ch.* **61**, 109). — $C_8H_9ON + AlCl_3$. *B.* Aus den Komponenten in Gegenwart von CS_2 (PERRIER, *Bl.* [3] **11**, 926). Krystallinische Masse. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (TOPIN, *A. ch.* [7] **5**, 129).

Umwandlungsprodukte des Acetanilids, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_8H_8N_2Cl_2$. *B.* Man gibt 1 Mol.-Gew. Acetanilid zu 3 Mol.-Gew. PCl_5 unter Eiskühlung, läßt bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung stehen und erwärmt schließlich auf dem Wasserbade (MICHAEL, *Am.* **9**, 218). — Monokline Prismen (aus Alkohol). F: 116,5—117°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol; sublimiert langsam bei 100° in Prismen mit abgestumpften Endflächen. Ist unlöslich in Säuren und Alkalien.

Verbindung $C_{38}H_{35}N_4Cl_7$(?). *B.* Man gibt 1 Mol.-Gew. Acetanilid zu 3 Mol.-Gew. PCl_5 unter Eiskühlung und läßt das Gemisch eine Woche bei 35° stehen (MICHAEL, *Am.* **9**, 218). — Citronengelbe Nadeln. F: 227—229°. Unlöslich in heißem Wasser, Benzol, Äther, schwer löslich in heißem Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig und heißem Alkohol; unlöslich in Säuren und Alkalien.

Verbindung $C_{16}H_{15}N_2Cl$ [1]). *B.* Das salzsaure Salz wird erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. Acetanilid zu 1 Mol.-Gew. PCl_5 unter Kühlung gibt und gelinde erwärmt, bis die erste starke HCl-Entwicklung nachläßt (WALLACH, HOFFMANN, *A.* **184**, 93). Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen des Essigsäure-phenylimid-chlorids (S. 248) über seinen Schmelzpunkt (W., H., *A.* **184**, 93). — Prismen (aus Ligroin). F: 116—117°. Zersetzt sich oberhalb 125°. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in HCl und Acetanilid. Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-acetamidin. — Die Salze krystallisieren schwer oder garnicht. $2C_{16}H_{15}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus alkoh. Salzsäure).

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$. *B.* Man erhitzt Acetanilid mit der gleichen Menge Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad und gießt in wenig Wasser; das beim Erkalten auskrystallisierende salzsaure Salz (s. u.) zerlegt man mit Alkalien (SILBERSTEIN, D.R.P. 137121; *C.* **1903 I**, 107). — Nadeln. F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl$. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Sintert bei 170° und schmilzt bei 266°. In Alkohol und heißem Wasser leicht löslich; löslich in 100 Tln. kaltem Wasser.

Verbindung $C_{29}H_{28}N_4$. *B.* Das salzsaure Salz (s. u.) entsteht beim Erhitzen von Acetanilid mit Succinylchlorid und Chloroform auf 100° (HÜBNER, *B.* **10**, 2165). — Nadeln. F: 132—133°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4 + 2HCl$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4 + 2HNO_3$. In Wasser weniger löslich als das salzsaure Salz.

N-Phenyl-acetamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 15 g salzsaurem Anilin und 5 g Acetonitril im geschlossenen Rohr auf 170° (BERNTHSEN, *A.* **184**, 358). — Öl. Die wäßr.-alkoh. Lösung reagiert auf Lackmus alkalisch. Nicht unzersetzt flüchtig. — Saures Oxalat $C_8H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol durch Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Acetanilidoxim $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei vorsichtigem kurzem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Acetamidoxim (Bd. **11**, S. 188) mit 2 Mol.-Gew. Anilin (NORDMANN, *B.* **17**, 2753). Aus gleichen Mengen Acethydroxamsäurechlorid und Anilin in Äther (WIELAND, *B.* **40**, 1678). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Thioacetanilid mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda auf dem Wasserbade, bis die H_2S-Entwicklung beendet ist (MÜLLER, *B.* **22**, 2408). — Blättchen (aus Alkohol + wenig Wasser). F: 120—121° (M.), 121° (N.; W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (N.). Verbindet sich mit Säuren und Salzen; die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid zunächst tiefviolett und durch mehr Eisenchlorid dunkelolivengrün gefärbt; beim Erwärmen gehen diese Färbungen in Rotbraun über (N.). — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther) (M.). — $2C_8H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (M.).

O-Benzoyl-acetanilidoxim $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetanilidoxim (s. o.) mit Benzoylchlorid beim gelinden Erwärmen (MÜLLER, *B.* **22**, 2409). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Difluoressigsäure-anilid, Difluoracetanilid $C_8H_7ONF_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHF_2$. *B.* Aus Difluoressigsäure und Anilin im Druckrohr bei 170° (SWARTS, *C.* **1909 I**, 1977; *R.* **28**, 143). — Plättchen (aus äther. Lösung durch Petroläther). F: 52,4°. Kp: 259,8°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 944,82 Cal., bei konstantem Volum: 944,68 Cal.

Chloressigsäure-anilid, Chloracetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Anilin und Chloressigsäure (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 244). Aus Anilin, Chloressigsäure und P_2O_5 (ČECH, *B.* **10**, 1376). Aus Anilinsalzen und Chloressigsäure in Gegenwart von Phosphorchloriden oder Thionylchlorid (VON JANSON, D.R.P. 175586; *C.* **1906 II**, 1694). Aus Anilin und Chloracetylchlorid unter Kühlung (TOMMASI, *Bl.* [2] **19**, 400). Aus Anilin und Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (MEYER, *B.* **8**, 1153). Durch Einw. von Chloressigester auf Anilinmagnesiumjodid (BODROUX, *C. r.* **140**, 1597; *Bl.* [3] **33**, 834). Durch Erhitzen von 12 Tln. salzsaurem Anilin mit 93 Tln. Chloracetamid auf 120—130° (BAYER & Co., D.R.P. 84654; *Frdl.* **4**, 1153). Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Glykolsäureanilid, versetzt mit $POCl_3$ bis zur Lösung, und 2 Mol.-Gew. gepulvertem PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 56). Neben Dichloracetanilid aus 2.2.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexantrion-(1.3.5) (Bd. VII, S. 854) in Eisessig und Anilin unter Kühlung (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 243). — Nadeln (aus Wasser oder Benzin). F: 134 (ČECH; ZI., KE.), 134,5° (MEYER, *B.* **8**, 1152), 134—135° (DIMROTH, *B.* **35**, 4052). Sublimiert in Nadeln (ČECH). Löslich in Wasser, Alkohol,

[1]) Wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS (*B.* **60**, 93) $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CCl:CH_2$ formuliert.

Äther (ČECH) und in Essigsäure (T., *Bl.* [2] **19**, 401). — Gibt bei der Einw. von PCl_5 in der Kälte eine Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$[1]) (s. u.) (WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 221). Bei der Einw. von wäßr. oder besser alkoh. Ammoniak auf Chloracetanilid entstehen Anilinoessigsäureanilid (Syst. No. 1663) und Iminodiessigsäuredianilid (Syst. No. 1663) (MAJERT, D.R.P. 59121; *Frdl.* **3**, 915; vgl. MEYER, *B.* **8**, 1154). Nach TOMMASI (*Bl.* [2] **22**, 3) soll bei der Einw. von wäßr. alkoh. Ammoniak auf Chloracetanilid bei 40—50° eine amorphe Verbindung $C_8H_{11}O_3N$(?) entstehen. Beim Erhitzen von Chloracetanilid mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali wird 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) gebildet (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 426). Geht bei kurzem Erhitzen mit KSH in alkoh. Lösung in Thiodiglykolsäure-dianilid (Syst. No. 1646) über (GROTHE, *Ar.* **238**, 601). Chloracetanilid gibt mit alkoh. Rhodankaliumlösung bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen Rhodanessigsäureanilid (GROTHE, *Ar.* **238**, 610), bei längerem Kochen das bei 178° schmelzende Phenylpseudothiohydantoin $\begin{matrix}H_2C—S\\ |\\ OC—NH\end{matrix}>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4298) (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 178). — Die wäßr. sowie alkoh. Lösung und die daraus beim Kochen entweichenden Dämpfe verursachen Brennen auf den Schleimhäuten und der Epidermis (MEYER; ČECH).

Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$[1]). *B.* Aus Chloracetanilid und PCl_5 in der Kälte (WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 221). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol (WALL., K.). Verliert beim Stehen HCl (WALL., K.). Gibt beim Behandeln mit wäßr. Alkohol Chloracetanilid zurück (WALL., K.; vgl. dazu BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 55).

Dichloressigsäure-anilid, Dichloracetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dichloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (ČECH, *B.* **10**, 1266). Aus Dichloressigester und Anilinmagnesiumjodid $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ (S. 115) (BODROUX, *C. r.* **140**, 1598; *Bl.* [3] **33**, 834). Beim Erwärmen von Dichloracetamid mit Anilin (ČECH, *B.* **10**, 1266). Durch Erwärmen von Phenylcarbylamin oder Phenylsenföl mit Dichloressigsäure (PAWLEWSKI, *B.* **32**, 1426). Beim Erhitzen von Chloracetanilid (S. 243) mit PCl_5 auf 100° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 56). Aus Anilin, Chloralhydrat und KCN (ČECH, *B.* **9**, 1022; **10**, 1265). Bei der Einw. von Anilin auf die Verbindung $C_4H_3O_2N_2Cl_3$ (Bd. III, S. 36), erhalten aus Chloral, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat (ČECH, *B.* **9**, 338; **10**, 1265). Neben Chloroform aus Pentachloraceton und Anilin in essigsaurer Lösung (CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 192; FRITSCH, *A.* **279**, 318). Neben Chloracetanilid aus 2.2.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexantrion-(1.3.5) (Bd. VII, S. 854) in Eisessig und Anilin unter Kühlung (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 243). Bei der Einw. von Anilin auf Acetyl-β.β.β-trichlor-milchsäure-nitril (Bd. III, S. 288) in wenig Alkohol oder Äther (PINNER, FUCHS, *B.* **10**, 1062). Als Nebenprodukt bei der Einw. von NaOH auf Anilinoformyl-[β.β.β-trichlor-milchsäure-nitril] (Syst. No. 1625) (LAMBLING, *C. r.* **127**, 189; *Bl.* [3] **19**, 782). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol), Tafeln (aus Äther-Alkohol). Monoklin (RAMMELSBERG, *B.* **9**, 338). F: 117° (ČECH, *B.* **9**, 339; BOD.), 117—118° (PI., FU.), 117—119° (PAWL.), 119° (Z., K.). Gesättigte wäßr. Lösungen enthalten bei 20° 0,009%, bei 100° 0,49% Dichloracetanilid (PAWL.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Eisessig (ČECH, *B.* **9**, 338); löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt (ČECH, *B.* **9**, 339; **10**, 1266; PI., FU.). — Reagiert mit Anilin unter Bildung von Dianilino-essigsäure-anilid (Syst. No. 1652), mit o-Toluidin unter Bildung von Di-o-toluidino-essigsäure-anilid (Syst. No. 1678), mit p-Toluidin dagegen unter Bildung einer chlorhaltigen Verbindung ($CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$?) (HELLER, *A.* **332**, 250, 261).

Trichloressigsäure-anilid, Trichloracetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus Anilin und Trichloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (JUDSON, *B.* **3**, 783). Aus Anilinmagnesiumjodid $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ und Trichloressigester (BODROUX, *C. r.* **140**, 1598; *Bl.* [3] **33**, 834). Aus Anilin und Hexachloraceton, neben Chloroform (CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 204). — Schuppen (aus Alkohol). F: 94° (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* [2] **21**, 399), 94—95° (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 129). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser (J.). — Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 226. Reagiert mit Anilin unter Bildung von Oxanilid, mit p-Toluidin unter Bildung von N-Phenyl-N'-p-tolyl-oxamid (HELLER, *A.* **332**, 252, 266, 267).

N-Phenyl-trichloracetamidin $C_8H_7N_2Cl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CCl_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichloracetiminomethyläther (Bd. II, S. 212) und Anilin beim kurzen Erhitzen auf dem Wasserbade (STEINKOPF, *B.* **40**, 1645). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung gelb. — Beim Erwärmen mit verd. Alkalien bildet sich Phenyl-

---

[1]) Zufolge einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 92, und einer Privatmitteilung von v. BRAUN dürfte dieser Verbindung die Konstitution $C_6H_5\cdot N:C(CH_2Cl)\cdot N(C_6H_5)\cdot CCl:CHCl$ zukommen.

isocyanid. — $C_8H_7N_2Cl_3 + HCl$. Krystallinisch. Sintert bei 171°, bräunt sich und ist bei 183° geschmolzen. — $2C_8H_7N_2Cl_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelber Niederschlag. Löslich in Wasser und Alkohol.

Bromessigsäure-anilid, Bromacetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Anilin und Bromacetylbromid in Benzol unter Kühlung (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 428). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—131°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (A.). — Beim Schmelzen mit Kali entstehen Indigo, Anilin und Phenylisocyanid (FLIMM, *B.* **23**, 58). Beim $^1/_2$-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge wird 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) gebildet (A.).

Dibromessigsäure-anilid, Dibromacetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr_2$. *B.* Aus Anilin und Dibromacetylbromid in Benzol unter Kühlung (FLIMM, *B.* **23**, 60). — Krystalle. F: 138—139°. — Beim Erhitzen mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge, sowie beim Schmelzen mit KOH entsteht Phenylisocyanid.

Jodessigsäure-anilid, Jodacetanilid $C_8H_8ONI = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2I$. *B.* Aus Jodessigester und Anilinmagnesiumjodid in äther. Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **144**, 1438; *Bl.* [4] **1**, 913). Durch Einw. von Chloressigester auf Anilinmagnesiumjodid in Äther, neben Jodessigester (B., *C. r.* **140**, 1597; *Bl.* [3] **33**, 832). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 143—144° (B.; B., T.).

Nitroessigsäure-anilid, Nitroacetanilid $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus Natrium-aci-nitromethan und Phenylisocyanat in Benzol neben Nitromalonsäure-dianilid (MICHAEL, *B.* **38**, 39). — Hellgelbe Blätter (aus Wasser). F: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Wasser, leicht in Na_2CO_3. — Liefert bei der Reduktion Glykokoll.

Azidoessigsäure-anilid, Triazoacetanilid $C_8H_8ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Triazoacetylchlorid (Bd. 11, S. 229) und Anilin (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **95**, 201). — Nadeln (aus Wasser). F: 83—83,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Wasser, Petroläther.

Thioessigsäure-anilid, Thioacetanilid $C_8H_9NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acetanilid mit P_2S_5 (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 339). Aus Acetanilid durch Einw. von PCl_5 und Behandeln des Reaktionsproduktes in trocknem Benzol mit H_2S (LEO, *B.* **10**, 2134). Durch Einw. von Phenylsenföl auf Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung und Behandeln des Ätherrückstandes mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure (SACHS, LOEVY, *B.* **38**, 586). — *Darst.* Man zerreibt 54 g Acetanilid mit 33 g P_2S_5 und erwärmt die geschmolzene Masse auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stde.; zu dem warmen sirupösen Reaktionsprodukt gibt man 250 ccm warmen Alkohol (anfangs in kleinen Anteilen), filtriert, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und läßt mit etwa dem vierfachen Volumen Wasser über Nacht stehen; man filtriert vom Niederschlag (N.N'-Diphenyl-acetamidin und Acetanilid) ab, versetzt das Filtrat mit H_2SO_4 bis zur Trübung und fällt dann Thioacetanilid durch CO_2 aus; man reinigt es durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit CO_2 (JACOBSON, *B.* **19**, 1071). — Nadeln (aus Wasser). F: 74,5—76° (LEO), 75° (A. W. H.), 75—76° (JAC.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 533. Löst sich in Natronlauge und ist aus der Lösung durch Säuren fällbar (LEO). — Zersetzt sich beim Destillieren unter Bildung von N.N'-Diphenyl-acetamidin (JAC.). Wird bei gewöhnlicher Temperatur von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung zu 2-Methyl-benzthiazol $C_6H_4{<}^{S}_{N}{>}C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4195) oxydiert (JAC.). Die Natriumverbindung des Thioacetanilids gibt mit Methyljodid Isothioacetanilid-S-methyläther (S. 250), mit Äthylbromid Isothioacetanilid-S-äthyläther (S. 250) (WALLACH, *B.* **11**, 1590, 1595). Geschwindigkeit der Alkylierung von Thioacetanilid in alkoh. Lösung mit Natriumalkoholat und Alkyljodid: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. — NaC_8H_8NS. *B.* Durch Lösen von Thioacetanilid in Natronlauge (WALLACH, *B.* **11**, 1591). Kompakte Krystalle. — $C_8H_9NS + NaOH$. *B.* Aus Thioacetanilid in Benzol durch gepulvertes NaOH (WHEELER, *Am.* **23**, 470).

Essigsäure-methylanilid, N-Methyl-acetanilid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumacetanilid und Methyljodid in Xylol (HEPP, *B.* **10**, 328). Aus Acetanilid, Methyljodid und trocknem Silberoxyd in siedendem Benzol, neben Isoacetanilid-O-methyläther (LANDER, *Soc.* **79**, 691). Aus Methylanilin und Acetylchlorid (HEPP). Aus Methylanilin und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Durch Mischen von Methylanilin mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 662). Aus Dimethylanilin und Acetylbromid (STAEDEL, *B.* **19**, 1947). — Säulen (aus Alkohol), Blättchen (aus Ligroin). — Rhombisch (DUPARC, *J.* **1888**, 683; *Z. Kr.* **18**, 525; ARTINI, *Z. Kr.* **24**, 300). F: 101° (ST.), 101—102° (HEPP), 102—104° (PAWL.). Kp: 245° (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 599, Anm. 1); Kp_{712}: 253° (korr.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1108). — Liefert

beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,029) 2.4-Dinitro-methylanilin (NORTON, ALLEN, *B.* **18**, 1995). Mit Chlorzink entstehen bei 290° Chinolin und p-Toluidin (PICTET, FERT, *B.* **23**, 1903). Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 236. Erhitzt man N-Methyl-acetanilid mit $POCl_3$ auf 120° bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung, löst die Schmelze in Wasser und kocht die erhaltene Lösung mit Soda, so erhält man das in roten blauschimmernden Nadeln krystallisierende Chlorid $C_{25}H_{20}N_2Cl_2$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3491) (FRIEDEL, *Bl.* [3] **11**, 1027)[1]. Wird durch Natronlauge zu Methylanilin verseift (HEPP). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1400. Verbindet sich bei 150° nicht mit Methyljodid (WEDEKIND, *B.* **32**, 514; *A.* **318**, 98).

Chloressigsäure-methylanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Eintragen der berechneten Menge Chloracetylchlorid in gut gekühltes Methylanilin (GROTHE, *Ar.* **238**, 591). Aus Methylanilin mit Chloracetylchlorid in absol. Äther (BISCHOFF, *B.* **34**, 2125; KUHARA, CHIKASHIGÉ, *Am.* **27**, 6). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 70° (GR.). Sublimiert (K., CH.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Äther, Benzol und heißem Wasser (GR.). — Wird durch schmelzendes Kali völlig zersetzt (K., CH.). Greift die Haut an (K., CH.).

Trichloressigsäure-methylanilid $C_9H_8ONCl_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Man behandelt Methylanilin mit Trichloracetylchlorid, anfangs unter Kühlung, zum Schluß unter Erwärmen auf dem Wasserbade (L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, *B.* **40**, 1734). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 55°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Bromessigsäure-methylanilid $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Methylanilin in absol. Äther durch vorsichtiges Versetzen mit Bromacetylbromid in absol. Äther (BISCHOFF, *B.* **34**, 2125). — Krystalle. F: 69°.

Thioessigsäure-methylanilid $C_9H_{11}NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 25 g Essigsäure-methylanilid mit 15 g P_2S_5 bis zur Dünnflüssigkeit auf dem Wasserbad und übergießt dann mit Äther (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **66**, 35; vgl. WALLACH, *B.* **13**, 528). — Krystalle (aus Äther), Tafeln (aus Chloroform). F: 58—59° (W.). Siedet bei 290° unter geringer Zersetzung (W.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (W.). — Liefert mit wäßr.-alkoh. Natriumhydroxyd Methylanilin, Natriumthiosulfat und Natriumsulfid; wird von alkoh. NaSH nicht verändert (J.).

Essigsäure-äthylanilid, N-Äthyl-acetanilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumacetanilid und Äthyljodid in Xylol (ELSBACH, *B.* **15**, 690). Man versetzt die Lösung von 31 g KOH in 300 g 95%igem Alkohol mit 75 g Acetanilid und gibt dann 65 g Äthylbromid hinzu; man erwärmt 1—2 Stdn., filtriert vom KBr ab, verdunstet das Filtrat und fraktioniert den Rückstand (PICTET, *B.* **20**, 3423). Aus Diäthylanilin und Acetylbromid beim Mischen (STAEDEL, *B.* **19**, 1948). Durch Eintropfen von Acetylchlorid in auf 200° erhitztes Äthylbenzylanilin (AUGER, *C. r.* **139**, 300). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). Rhombisch (WICKEL, *Z. Kr.* **11**, 81; *J.* **1884**, 464; **1885**, 866). F: 51—53° (ELS.), 54,5° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **18**, 30). Kp_{731}: 258° (korr.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1108). Sehr leicht löslich in Äther (ELS.). — Mit Chlorzink bei 250—260° entstehen Chinaldin und 4-Amino-1-äthyl-benzol (PICTET, BUNZL, *B.* **22**, 1847). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) (WELLER, *B.* **16**, 31) oder mit Salpetersäure (D: 1,48) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 267) entsteht Essigsäure-[N-äthyl-4-nitro-anilid]. Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,029) wird N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin gebildet (NORTON, ALLEN, *B.* **18**, 1997). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1400. Durch Erhitzen mit Natriumäthylat entsteht Äthylanilin und n-Buttersäure, mit Natriumisobutylat neben Äthylanilin Isobutylessigsäure (NEF, *A.* **318**, 144).

Essigsäure-propylanilid, N-Propyl-acetanilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylanilin und Essigsäureanhydrid bei mehrstündigem Kochen (CLAUS, ROQUES, *B.* **18**, 913). — Tafeln (aus Äther oder Ligroin). Monoklin (DUPARC, *J.* **1888**, 683). F: 56° (CL., R.), 49° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2315), 47—48° (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1109). Kp: 254° (CL., R.), 266—267° (BI., MI.); Kp_{712}: 266° (korr.) (PI., CR.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (CL., R.).

Essigsäure-isopropylanilid, N-Isopropyl-acetanilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln (aus Ligroin). F: 39°. Kp_{712}: 262—263° (korr.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1109).

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] O. FISCHER, MÜLLER, VILSMEIER, *J. pr.* [2] **109** [1925], 69, 74.

Essigsäure-butylanilid, N-Butyl-acetanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Butylanilin mit Essigsäureanhydrid (KAHN, *B.* **18**, 3367). — Flüssig. Erstarrt nicht in der Kältemischung. Kp_{718}: 273—275°.

Essigsäure-isobutylanilid, N-Isobutyl-acetanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CH_3$. Dickflüssiges Öl; erstarrt nicht in der Kältemischung. Kp_{712}: 272—273° (korr.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1110).

Essigsäure-isoamylanilid, N-Isoamyl-acetanilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(C_5H_{11})\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch vierstündiges Kochen von 4 g Isoamylanilin und 5 g Essigsäureanhydrid (SPADY, *B.* **18**, 3377). — Flüssig. Kp_{720}: 278° (korr.) (S.); Kp_{730}: 287° (korr.) (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **21**, 1110). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (S.).

Acetylderivat des bei 260° siedenden Cyclopentenylanilins $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(C_5H_7)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen des bei 260° siedenden Cyclopentenylanilins (S. 173) mit Essigsäureanhydrid (NÖLDECHEN, *B.* **33**, 3350). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 128°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr wenig in Wasser und Ligroin.

Essigsäure-diphenylamid, Acetyldiphenylamin $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylamin in Benzol und Acetylchlorid (MERZ, WEITH, *B.* **6**, 1511). Aus äquimolekularen Mengen Diphenylamin und Essigsäureanhydrid (CLAUS, *B.* **14**, 2366). Aus Diphenylamin und Essigsäureanhydrid in siedendem Xylol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). — Krystalle (aus Äther), Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (DUPARC, *J.* **1888**, 683; BECHHOLD, *J.* **1888**, 685; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 53). F: 99,5° (MERZ, WEITH), 100° (KAUF.), 101—102° (WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 235), 103° (CLAUS). Sublimiert unzersetzt in feinen Nadeln (CLAUS). — Behandelt man das unterhalb 100° aus 1 Mol.-Gew. PCl_5 mit 2 Mol.-Gew. Acetyldiphenylamin entstehende Reaktionsprodukt mit Chloroform und schüttelt die Chloroformlösung mit Wasser, so geht in das Wasser eine phosphorhaltige Verbindung $C_{14}H_{15}O_3NClP$ (s. u.) über, während in Chloroform ein chlorhaltiges Öl $[(C_6H_5)_2N\cdot CCl_2\cdot CH_3(?)]$ gelöst bleibt (CLAUS, *B.* **14**, 2367, 2373; vgl. WALLACH, *B.* **14**, 2613; WAL., KAM., *A.* **214**, 235). Das chlorhaltige Öl liefert bei der Destillation mit Wasserdampf viel Diphenylamin (CLAUS, *B.* **14**, 2367). Läßt man es aber mit starkem alkoh. Ammoniak einige Zeit stehen, so scheiden sich sternförmig gruppierte Nadeln der Verbindung $C_{28}H_{30}ON_4$ (s. u.) aus (CLAUS, *B.* **14**, 2370). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,029) wird ein Trinitrodiphenylamin (s. u.) gebildet (NORTON, ALLEN, *B.* **18**, 1997). Acetyldiphenylamin wird durch Diacetylsalpetersäure in 2.4.2'.4'-Tetranitro-N-acetyl-diphenylamin und 2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenylamin verwandelt (PICTET, *C.* **1903** II, 1109).

Verbindung $C_{14}H_{15}O_3NClP$. *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Acetyldiphenylamin mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 7—8 Stdn. auf dem Wasserbade, behandelt das Produkt mit Chloroform und schüttelt die Chloroformlösung mit dem doppelten Volumen Wasser; aus der wäßr. Schicht krystallisiert die Verbindung $C_{14}H_{15}O_3NClP$ beim Stehen (CLAUS, *B.* **14**, 2373). — Krystallisiert aus Alkohol mit verschiedenem Wassergehalt in rhombischen Prismen und in monoklinen Tafeln. Unlöslich in Äther. Bei 100° wird das Krystallwasser abgegeben, bei 150° hinterbleibt eine Verbindung $C_{14}H_{13}O_2NClP$. — $Na_2C_{14}H_{13}O_3NClP$. — $Ag_2C_{14}H_{13}O_3NClP$.

Verbindung $C_{28}H_{30}ON_4$. *B.* Man schmilzt 2 Mol.-Gew. Acetyldiphenylamin mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 vorsichtig auf dem Wasserbade zusammen, löst die Schmelze in Chloroform, schüttelt mit Wasser, destilliert das Chloroform ab und läßt den Rückstand der Chloroform-Lösung mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß stehen (CLAUS, *B.* **14**, 2370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol. Wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser gefällt. — Beginnt bei 100° sich unter Bildung von Diphenylamin zu zersetzen. Gibt mit Säuren schon in der Kälte die Verbindung $C_{28}H_{26}O_3N_2$ (s. u.) neben Ammoniak.

Verbindung $C_{28}H_{28}O_3N_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{28}H_{30}ON_4$ (s. o.) durch verd. Salzsäure (CLAUS, *B.* **14**, 2371). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Alkohol + Wasser). F: 85°. — Wird beim Eindampfen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Diphenylamin und NH_4Cl gespalten.

x.x.x-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = C_{12}H_8N(NO_2)_3$. *B.* Beim Kochen von 1 g Acetyldiphenylamin mit 100 ccm Salpetersäure (D: 1,029) (NORTON, ALLEN, *B.* **18**, 1997). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, schwer in CS_2, unlöslich in Wasser.

N.N-Diphenyl-acetamidin $C_{14}H_{14}N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetonitril und salzsaurem Diphenylamin bei 6—8tägigem Erhitzen auf 140—150° (BERNTHSEN, *A.* **192**, 25). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *A.* **192**, 27; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 54). F: 62—63°; sehr leicht löslich in kaltem Alkohol (BE.). — $2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver (BE.).

Chloressigsäure-diphenylamid $C_{14}H_{12}ONCl = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 20 g Diphenylamin und 8 g Chloracetylchlorid in Benzol (FRERICHS, *Ar.* **241**, 220). — Schwachblaue Krystalle (aus Alkohol). F: 118°.

Thioessigsäure-diphenylamid, Thioacetyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}NS = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Diphenyl-acetamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, *A.* **192**, 39). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 110,5—111°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol.

N-[β.β.β-Trichlor-α-mercapto-äthyl]-acetanilid $C_{10}H_{10}ONCl_3S = C_6H_5\cdot N[CH(SH)\cdot CCl_3]\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Thioessigsäure auf [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-dianilin (S. 187) (EIBNER, *B.* **34**, 657). — Prismen. F: 99°. — Wird von Mineralsäuren beim Erwärmen in H_2S, Chloral und Acetanilid zerlegt.

N-[α-Mercapto-benzyl]-acetanilid (?) $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot N[CH(SH)\cdot C_6H_5]\cdot CO\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Benzalanilin und Thioessigsäure in einem Gemisch von Äther und Petroläther (EIBNER, *B.* **34**, 659). — Krystalle. F: 75°. — Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Formyl-acetyl-anilin, N-Formyl-acetanilid, N-Acetyl-formanilid $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz oder dem Quecksilbersalz des Formanilids, verteilt in Benzol, und Acetylchlorid (WHEELER, *Am.* **18**, 698). Entsteht auch aus N-Phenyl-formiminoäthyläther (S. 235), verteilt in Äther + Ligroin, und Acetylchlorid (WH., WALDEN, *Am.* **19**, 134). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 56—57°; Kp_{23}: 157—158° (WH., WA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (WH.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge in Acetanilid und Ameisensäure (WH.; WH., WA.).

N-Phenyl-acetiminomethyläther, Isoacetanilid-O-methyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetanilid in siedendem Benzol durch Einw. von Methyljodid und trocknem Silberoxyd, neben N-Methyl-acetanilid (LANDER, *Soc.* **79**, 692). Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Acetanilid in Benzol; man zerlegt das Salz durch Behandlung der Chloroform-Lösung mit trockner Soda (BÜHNER, *A.* **333**, 293). — Flüssig. Kp_{12}: 81—82° (B.); Kp: 197° (L., *Soc.* **79**, 691). — Wird durch verd. Salzsäure leicht hydrolysiert (L., *Soc.* **79**, 692). Wird durch Erhitzen mit CH_3I auf 100° (15 Stdn.) vollständig zu N-Methyl-acetanilid umgelagert (L., *Soc.* **83**, 407). Liefert beim Erwärmen mit Anilin N.N'-Diphenyl-acetamidin (L., *Soc.* **79**, 692). — Methylschwefelsaures Salz $C_9H_{11}ON + CH_4O_4S$. Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: ca. 80—82°; hygroskopisch; wird von Wasser in Methylacetat und methylschwefelsaures Anilin zerlegt (B.).

N-Phenyl-acetiminoäthyläther, Isoacetanilid-O-äthyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetanilid (13,5 g) und Äthyljodid (47 g) beim Zufügen von trocknem Silberoxyd (35 g) zum heißem Gemisch (LANDER, *Soc.* **77**, 737). — Flüssig. Kp: 207—208° (L., *Soc.* **77**, 737). — Bleibt bei 5-stdg. Erhitzen auf 220° im geschlossenen Rohr unverändert (LANDER, *Soc.* **83**, 412). Wird durch Mineralsäuren in Anilin, Essigsäure und Alkohol gespalten; gibt beim Erwärmen mit Anilin N.N'-Diphenyl-acetamidin (L., *Soc.* **77**, 737). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. *B.* Aus Isoacetanilid-O-äthyläther in Ligroin und frisch destilliertem Acetylchlorid (LANDER, *Soc.* **81**, 597). Krystalle. F: 100° (Gasentwicklung).

Essigsäure-phenylimid-chlorid, N-Phenyl-acetimidchlorid $C_8H_8NCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CH_3$. *B.* Man läßt auf Acetanilid 1 Mol.-Gew. PCl_5 unter Kühlung einwirken und setzt das sehr unbeständige Reaktionsprodukt (vielleicht das entsprechende Amidchlorid) der Einw. der Luft aus (WALLACH, HOFFMANN, *A.* **184**, 87). — Ist sehr unbeständig. Schmilzt unterhalb 50° zu einer gelben Flüssigkeit und geht, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in das salzsaure Salz der Verbindung $C_{16}H_{19}N_2Cl$ (S. 243) über. Gibt mit Wasser Acetanilid und HCl. Liefert mit Anilin N.N'-Diphenyl-acetamidin.

N.N'-Diphenyl-acetamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt in ein gekühltes Gemisch von 6 Mol.-Gew. Anilin und 3 Mol.-Gew. Essigsäure 2 Mol.-Gew. PCl_3 ein und erhitzt dann auf 160° (A. W. HOFMANN, *Z.* **1866**, 161; *J.* **1865**, 413). Beim Versetzen von 6 Mol.-Gew. Anilin mit 3 Mol.-Gew. Acetylchlorid und 1 Mol.-Gew. PCl_3 (A. W. HOF., *Z.* **1866**, 161). Aus 3 Mol.-Gew. Acetanilid, 3 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. PCl_3 beim Erhitzen (A. W. HOF., *Z.* **1866**, 161). Beim Leiten von HCl in auf 150° erhitztes Acetanilid (WALLACH, *B.* **15**, 208). Aus äquimolekularen Mengen Acetanilid und PCl_5 beim Erwärmen (LIPPMANN, *B.* **7**, 542; WALL., HOFFMANN, *B.* **8**, 1567). Beim Erhitzen von Acetanilid mit salzsaurem Anilin (WALL., *B.* **15**, 210). Aus Acetonitril und salzsaurem Anilin beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 230—240° (BERNTHSEN, *A.* **184**, 362). Entsteht neben Malonsäuredianilid, wenn man 2,6 g Anilin zu einer Lösung von 2 g Brompropiolsäure in 4 g Alkohol fügt, den Alkohol verdampft, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und in siedendes Wasser einträgt (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3305). Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Thioacetanilid aus Acetanilid und P_2S_5 (JACOBSON, *B.* **19**, 1072). Bei der

trocknen Destillation von Thioacetanilid (JAC., *B.* 19, 1073). Beim Vermischen von Natriumthioacetanilid und Chloressigester (WALL., *B.* 11, 1595). Aus 3 g Isoacetanilid-O-äthyläther beim 5-stdg. Erwärmen mit 2 g Anilin auf dem Wasserbade (LANDER, *Soc.* 77, 738). Aus Isothioacetanilid-S-äthyläther durch Einw. von Anilin (WALL., BLEIBTREU, *B.* 12, 1063). Aus N.N'-Diphenyl-harnstoff mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid durch Erhitzen auf 150° (DAINS, *Am. Soc.* 22, 188). Bei 2-stdg. Einleiten von $COCl_2$ in Anilinoessigsäureanilid bei 140° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2059). Beim Erwärmen von Vinylidenoxanilid (Syst. No. 3588) mit alkoh. Kali (v. PECHMANN, *B.* 30, 2792, 2879). Aus dem monomolekularen Carbodiphenylimid (Syst. No. 1640) in Benzol mit Methylmagnesiumjodid in Äther (BUSCH, HOBEIN, *B.* 40, 4297). — *Darst.* Man erhitzt 20 g Acetanilid mit 25 g PCl_3 zwei Stunden auf 120° (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* 273, 300 Anm.).

Nädelchen (aus Alkohol). F: 131—132° (BIEDERMANN, *B.* 7, 540), 132° (BU., HOB.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, löslich in Äther (A. W. HOF., *Z.* 1866, 161; *J.* 1865, 414) und in Benzol (DAINS). Leicht löslich in Säuren (A. W. HOF., *Z.* 1866, 161; *J.* 1865, 414). — Gibt mit rauchender Salpetersäure N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-acetamidin (Syst. No. 1671) (BIED.). Zerfällt in konz. Schwefelsäure in Essigsäure und Anilin bezw. Anilin-p-sulfonsäure (BU., HOB.). Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Anilin und Acetanilid (WALL., *A.* 184, 126). Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid und $ZnCl_2$ auf 260° bis 270° in Flavanilin (Syst. No. 3400) über (MAJERT, D.R.P. 28323; *Frdl.* 1, 165). Beim Einleiten von Cyan in eine ätherische, mit etwas Wasser versetzte Lösung von N.N'-Diphenylacetamidin entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot C(:NH)\cdot CN + H_2O$ (?) (S. 291) (LOEB, *B.* 19, 2343). Beim Erhitzen von trocknem N.N'-Diphenyl-acetamidin mit Phthalsäureanhydrid auf 135—145° entsteht ein Gemenge von Phthalanil und Acetanilid mit einem gelben Farbstoff (BAMB., LOR.). Bei der Einw. von überschüssigem Phosgen auf N.N'-Diphenyl-acetamidin bei 60° entsteht die Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$ (s. u.) (LOEB, *B.* 18, 2427; 19, 2340). Bei der Einw. von Phosgen auf überschüssiges N.N'-Diphenyl-acetamidin bei 80° entsteht die Verbindung $C_{15}H_{12}ON_2$ (s. u.) (LOEB, *B.* 16, 2342).

$AgC_{14}H_{13}N_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ammoniak (BAMB., LOR.). $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 214—215° (MAB., KR.). — $C_{14}H_{14}N_2 + HNO_3$. Scheidet sich ölartig aus und erstarrt dann bald krystallinisch (charakteristisch) (A. W. HOF., *Z.* 1866, 161). — Übermangansaures Salz. Rote Blättchen (v. PECH.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 169° (v. PECH.), 165° (DAINS).

$2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. F: 210° (DAINS). Schwer löslich (BERNTHSEN).

Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-acetamidin und überschüssigem $COCl_2$ bei höchstens 60° (LOEB, *B.* 16, 2427; 19, 2340). — Nadeln. F: 110° (L., *B.* 16, 2427). Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen; Säuren und Alkalien regenerieren N.N'-Diphenyl-acetamidin (L., *B.* 16, 2341). Siedender Alkohol bewirkt Bildung von Carbanilid, Essigester und Methylchlorid (L., *B.* 19, 2341). Mit Natriumäthylat entsteht die Verbindung $C_{20}H_{22}O_4N_2$ (s. u.) (L., *B.* 19, 2341). Mit trocknem NH_3 erhält man N.N'-Diphenyl-acetamidin und NH_4Cl; Anilin erzeugt N.N'-Diphenyl-acetamidin, Carbanilid und salzsaures Anilin (L., *B.* 16, 2341). Verliert beim Erhitzen auf 150° $COCl_2$ (L., *B.* 19, 2342).

Verbindung $C_{20}H_{22}O_4N_2$. *B.* Beim Zufügen der alkoh. Lösung der Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$ (s. o.) zu einer Natriumäthylatlösung unter Abkühlung (LOEB, *B.* 16, 2341). — Krystalle (aus Äther). F: 90,5°. Die alkoh. Lösung ist wenig beständig. Beim Erhitzen mit NH_3 entsteht N.N'-Diphenyl-acetamidin.

Verbindung $C_{15}H_{12}ON_2$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf überschüssiges N.N'-Diphenyl-acetamidin in Benzol oder Chloroform bei 80° (LOEB, *B.* 19, 2342). — Tafeln (aus Benzol). F: 118°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure in Anilin, Essigsäure und Phenylisocyanat zerlegt.

N.N-Dimethyl-N.N'-diphenyl-acetamidiniumchlorid $C_{16}H_{19}N_2Cl = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot Cl$. *B.* Aus Methylanilin, Essigsäure und PCl_3 (A. W. HOFMANN, *Z.* 1866, 164). — Silberoxyd scheidet eine in Wasser lösliche, alkalisch reagierende Base ab.

N-Äthyl-N.N'-diphenyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetanilid und Äthylanilin (AUBERT; vgl. *Z. Kr.* 26, 283). Aus N.N'-Diphenyl-acetamidin und Äthyljodid (A. W. HOFMANN, *Z.* 1866, 163; *J.* 1865, 415). Triklin (FOCK, *Z. Kr.* 26, 283). — F: 42° (AU.). Methyljodid wirkt bei 100° unter Bildung von N-Methyl-N-äthyl-N.N'-diphenyl-acetamidiniumjodid ein (A. W. H.).

N-Methyl-N-äthyl-N.N'-diphenyl-acetamidiniumjodid $C_{17}H_{21}N_2I = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot I$. *B.* Aus N-Äthyl-N.N'-diphenyl-acetamidin und CH_3I bei 100° (A. W. HOFMANN, *Z.* 1866, 163; *J.* 1865, 415). — Silberoxyd zerlegt das Jodid unter Abscheidung der freien Ammoniumbase.

N.N.N'-Triphenyl-acetamidin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Acetanilid, Diphenylamin und PCl_3 (A. W. HOFMANN, *Z.* 1866, 164; *J.* 1865, 415).

N-[α-Chlor-vinyl]-N.N'-diphenyl-acetamidin $C_{16}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CCl:CH_2$. Vgl. die Anmerkung auf S. 243.

N-[α.β-Dichlor-vinyl]-N.N'-diphenyl-chloracetamidin $C_{16}H_{13}N_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot N:C(CH_2Cl) \cdot N(C_6H_5) \cdot CCl:CHCl$. Vgl. die Anmerkung auf S. 244.

Isothioacetanilid-S-methyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioacetanilid, Natriumäthylatlösung und Methyljodid (Wallach, *B.* **11**, 1595). — Farbloses Öl. Kp: 244—246° (Wallach, Bleibtreu, *B.* **12**, 1061). — Wird beim Schütteln mit der theoretischen Menge Salzsäure in salzsaures Anilin und Thioessigsäure-S-methylester (Bd. II, S. 231) gespalten (W., B.). Zerfällt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° in Thioessigsäure-S-methylester und jodwasserstoffsaures Methylanilin (Wallach, *B.* **13**, 529).

Isothioacetanilid-S-äthyläther $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Thioacetanilid, Natriumäthylat und Äthylbromid (Wallach, *B.* **11**, 1590). — Flüssig. Kp: 255—257° (Wallach, Bleibtreu, *B.* **12**, 1061). Schwerer als Wasser; unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Äther (W.). — Zerfällt mit der theoretischen Menge verd. Salzsäure in Thioessigsäure-S-äthylester und salzsaures Anilin (W., B.). Wird HCl in die äther. Lösung des Isothioacetanilid-S-äthyläthers geleitet, so fällt salzsaurer Isothioacetanilid-S-äthyläther aus (W., *B.* **11**, 1592). Beim Erhitzen des trocknen salzsauren Salzes entstehen C_2H_5Cl und N.N'-Diphenyl-acetamidin (W., B.). Diese Base entsteht auch beim Kochen des Isothioacetanilid-S-äthyläthers mit krystallisierter Oxalsäure (W., B.). Mit CS_2 findet bei 135—145° keine Reaktion statt, bei 180—200° erhält man Äthylmercaptan, Anilin und geringe Mengen einer bei 148° schmelzenden Verbindung (Jörgensen, *J. pr.* [2] **66**, 38). Bleibt Isothioacetanilid-S-äthyläther einige Zeit mit Anilin bei Zimmertemperatur stehen, oder erwärmt man es mit trocknem salzsaurem Anilin, so entstehen N.N'-Diphenyl-acetamidin und Mercaptan (W., B.). — $2C_{10}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. Schwer löslich (W.).

Isothioacetanilid-S-propyläther $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Isothioacetanilid-S-methyläther. — Flüssig. Kp: 270—273° (Wallach, Bleibtreu, *B.* **12**, 1061).

Isothioacetanilid-S-isopropyläther $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot N:C[S \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_3$. Flüssig (W., B., *B.* **12**, 1061).

Isothioacetanilid-S-isobutyläther $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5 \cdot N:C[S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_3$. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig (W., B., *B.* **12**, 1061).

Isothioacetanilid-S-allyläther $C_{11}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CH_3$. Flüssig. Siedet oberhalb 260° unter Zersetzung (W., B., *B.* **12**, 1061).

Diacetylanilin, N-Phenyl-diacetamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 10 g Anilin mit 44 g Essigsäureanhydrid (Sudborough, *Soc.* **79**, 536). Aus Natriumacetanilid, suspendiert in Xylol, und Essigsäureanhydrid (Blacher, *B.* **28**, 2356). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Acetanilid mit 1 Tl. Acetylchlorid im Ölbade auf 160° (Kay, *B.* **26**, 2853). Aus Quecksilberacetanilid, verteilt in Benzol, und Acetylchlorid (Wheeler, *Am.* **18**, 698). Bei 10—12-stdg. Erhitzen von 54 g Phenylsenföl mit 41 g Essigsäureanhydrid auf 170—180° im Ölbade (Kay, *B.* **26**, 2851). — *Darst.* Durch ½-stdg. Kochen von Acetanilid mit der 2—3-fachen Menge Essigsäureanhydrid (Young, *Chem. N.* **76**, 77). Man erhitzt 2 Mol.-Gew. Acetanilid mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid 7—8 Stdn. im Druckrohr auf 200—205° (Bistrzycki, Ulffers, *B.* **27**, 92). — Tafeln (aus Ligroin). F: 37—37,5° (Kay), 38° (Young). Kp_{11}: 142°; Kp_{30}: 166—167°; Kp_{100}: 199—200°; siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt (Kay). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Benzol, Toluol und Ligroin (Kay). — Verliert bei der Einw. von Ammoniak, Anilin, Salzsäure, Alkohol und sogar Essigsäure leicht eine Acetylgruppe (Tassinari, *G.* **24** I, 62, 445). Beim Erhitzen von Diacetylanilin mit $ZnCl_2$ auf 150—160° oder beim Einleiten von HCl in geschmolzenes Diacetylanilin bei 140—150° entsteht 4-Acetamino-acetophenon (Chattaway, *Soc.* **85**, 388). Beim 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Diacetylanilin und Hydrazinhydrat auf 260° entsteht 4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3798) (Silberrad, *Soc.* **77**, 1185; vgl. Bülow, *B.* **39**, 2618). Physiologisches Verhalten: Bist., Ulff.

Propionsäure-anilid, Propionanilid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylketen (Bd. I, S. 725) und Anilin in Äther (Staudinger, Klever, *B.* **41**, 907). Aus Propionsäure und Anilin beim Erhitzen (Crossley, Perkin, *Soc.* **73**, 33, 34). Durch Einw. von ½ Mol.-Gew. Äthylpropionat auf 1 Mol.-Gew. $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgI$ in Äther (Bodroux, *C. r.* **138**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832). Durch allmähliches Zugeben von Propionylchlorid zu gut gekühltem Anilin (Sestini, *Z.* **1871**, 35; *J.* **1871**, 730). Aus 2,1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Propionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in benzolischer Lösung (Tingle, Blanck,

Am. Soc. **30**, 1408). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anilin und Propionamid (KELBE, *B.* **13**, 1200). Aus N-Phenyl-propionamidin (s. u.) beim Kochen mit Wasser (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 73). Neben 2-Äthyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) bei 5-stdg. Erhitzen von Anthranilsäure mit Propionamid auf 140—160° (v. NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **51**, 568). — Blätter (aus verd. Alkohol, aus Benzol oder Äther). F: 103—104° (CR., PE.), 105° (KE.; v. N.). D: 1,175 (KAHRS, *Z. Kr.* **40**, 486). 100 Tle. Wasser von 24° lösen 0,42 Tle.; viel leichter löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (SE.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 453. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1168,0 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **52**, 60). — Gibt bei Behandlung mit $HNO_3 + H_2SO_4$ 4-Nitro-propionanilid (Syst. No. 1671) (TI., BL., *Am. Soc.* **30**, 1408; TI., BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1316). Wird beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien in Anilin und Propionsäure gespalten (SE.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1400.

N-Phenyl-propionamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen der kalten alkoh. Lösungen von Propionsäureimidchlorid (Bd. II, S. 245) und Anilin (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 72). — Rhomboeder (aus Äther). F: 68°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Propionanilid. — $2\,C_9H_{12}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Prismen.

α-**Chlor-propionsäure-anilid** $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Man trägt 25 g PCl_5 in 10 g Milchsäureanilid, gelöst in 30 g Benzol, ein, kocht schließlich, destilliert das Produkt im Vakuum und behandelt es mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 80). Aus *α*-Chlor-propionsäure-chlorid, gelöst in $CHCl_3$, und Anilin (B., W.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 92°. Kp_{40}: ca. 133°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α-**Brom-propionsäure-anilid** $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und *α*-Brom-propionsäure-bromid in Chloroform oder Toluol unter Kühlung (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2919). — Stäbchen (aus Äther). F: 99° (TI.). Kp_{19}: 186° (Bad 220°) (BISCHOFF, BLOCH, *B.* **34**, 1839). Schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (TI.). — Liefert mit alkoh. Kali die bei 183,5° und 172—173° schmelzenden Formen des 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-1.4-diphenyl-piperazins (Syst. No. 3587) und *α*-Äthoxy-propionsäure-anilid (Syst. No. 1647) (BI., HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2300; TI.). Gibt beim 5—6-stdg. Kochen mit Natriumphenolat in Toluol *α*-Phenoxy-propionsäure-anilid (Syst. No. 1647) (BI., BLOCH, *B.* **34**, 1839). Liefert beim 3-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 110° *α*-Anilino-propionsäure-anilid (Syst. No. 1663) (BI., *B.* **30**, 2317).

α-**Jod-propionsäure-anilid** $C_9H_{10}ONI = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Aus *α*-Jod-propionsäure-äthylester und $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ in äther. Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **144**, 1438; *Bl.* [4] **1**, 913). — Weiße Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 135—136°.

Thiopropionsäure-anilid $C_9H_{11}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das aus Phenylsenföl und Äthylmagnesiumjodid in äther. Lösung entstehende Additionsprodukt mit Wasser (SACHS, LOEVY, *B.* **33**, 587). — Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 67—67,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer Ligroin und verd. Essigsäure.

Propionsäure-methylanilid, N-Methyl-propionanilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumpropionanilid und CH_3I (NORTON, ALLEN, *B.* **18**, 1998). Aus Methylanilin und Propionylchlorid (N., A.). — F: 58,5°. — Liefert beim Kochen mit 100 Tln. Salpetersäure (D: 1,029) 2.4-Dinitro-methylanilin (Syst. No. 1671).

α-**Chlor-propionsäure-methylanilid** $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus *α*-Chlor-propionylchlorid und Methylanilin (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 85212; *Frdl.* **4**, 1158). — Tafeln (aus Ligroin). F: 51—52°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Ligroin.

α-**Brom-propionsäure-methylanilid** $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Man mischt äther. Lösungen von 21 g Methylanilin und 21 g *α*-Brom-propionylbromid unter Kühlung (BISCHOFF, *B.* **30**, 3177). — Krystalle (aus Ligroin). F: 46° (BI.). Kp_{30}: 164° (korr.) (BI., BLOCH, *B.* **34**, 2126). — Liefert bei 6—7-stdg. Kochen mit Natriumphenolat in Toluol *α*-Phenoxy-propionsäure-methylanilid (Syst. No. 1647) (BI., BL.).

α-**Brom-propionsäure-äthylanilid** $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylanilin und *α*-Brom-propionylbromid in Äther (BISCHOFF, *B.* **30**, 3180) oder in Xylol (BI., *B.* **34**, 2130). — Dickes Öl. — Liefert beim Kochen mit Natriumphenolat in Xylol *α*-Phenoxy-propionsäure-äthylanilid (Syst. No. 1647) und Acrylsäure-äthylanilid (S. 257) (BI., *B.* **34**, 2130).

α-**Brom-propionsäure-diphenylamid** $C_{15}H_{14}ONBr = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 33,8 g Diphenylamin und 21 g *α*-Brom-propionylbromid in Benzol (BISCHOFF, *B.* **31**, 2682). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109°; schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem

Ligroin, leicht in heißem Äther, kaltem Benzol, Chloroform und Eisessig (Bi., *B.* **31**, 2682). — Liefert beim Kochen mit Natriumphenolat in Benzol, Toluol, Xylol oder Alkohol α-Phenoxy-propionsäure-diphenylamid (Syst. No. 1647) (Bi., *B.* **34**, 2139).

Formyl-propionyl-anilin, N-Formyl-propionanilid, N-Propionyl-formanilid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz oder dem Silbersalz des Formanilids, verteilt in Äther oder Benzol, und Propionylchlorid (Wheeler, *Am.* **18**, 698). — Öl. Zerfällt bei der Destillation in CO und Propionanilid. Auch beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Propionanilid.

Acetyl-propionyl-anilin, N-Acetyl-propionanilid, N-Propionyl-acetanilid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Quecksilberacetanilid und Propionylchlorid in Äther oder Benzol (Wheeler, *Am.* **18**, 700). — Flüssig. Kp_{18}: 159—160°. Leicht löslich in Äther und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Propionanilid.

N.N'-Diphenyl-propionamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen des Methylvinylidenoxanilids $\begin{matrix} CO\cdot N(C_6H_5) \\ CO\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3588) mit alkoh. Kalilauge neben Kaliumoxalat (v. Pechmann, Ansel, *B.* **33**, 620). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°.

Dipropionyl-anilin, N-Phenyl-dipropionamid $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Propionanilid mit 1 Mol.-Gew. Propionsäureanhydrid auf 140—150° (Chattaway, *Soc.* **85**, 391). Aus 25 g Phenylsenföl und 24 g Propionsäureanhydrid (Kay, *B.* **26**, 2851, 2854). — Krystalle (aus Ligroin). F: 44°; Kp_{11}: 155°; Kp_{14}: 164,5—165°; Kp_{30}: 178,5—179,5° (K.). — Wird durch Erhitzen mit HCl oder $ZnCl_2$ in 4-Propionylamino-propiophenon (Syst. No. 1873) umgelagert (Ch.).

Buttersäure-anilid, Butyranilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylketen (Bd. I, S. 728) und Anilin in Äther (Staudinger, Klever, *B.* **41**, 907). Aus 1 Mol.-Gew. Essigsäure-buttersäure-anhydrid und 2 Mol.-Gew. Anilin (Autenrieth, *B.* **34**, 177). Beim Behandeln von Anilin mit Buttersäureanhydrid (Gerhardt, *A.* **87**, 166; Au.), Butyrylchlorid (Ge.), Butyrylbromid (Stau., Kl.) oder Butyramid (Kelbe, *B.* **16**, 1200). — Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Äther). Monoklin prismatisch (Kahrs, *Z. Kr.* **40**, 486; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 252). F: 90° (Ge.), 92° (Ke.), 95—96° (Stau., Kl.). Siedet unzersetzt (Ge.). D: 1,134 (Ka.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (Ge.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, *Ph. Ch.* **28**, 453. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1324,3 Cal. (Stohmann, Schmidt, *J. pr.* [2] **52**, 60). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: Davis, *Soc.* **95**, 1400. — $C_{10}H_{13}ON + AlCl_3$. *B.* Beim kurzen Kochen von Butyranilid mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (Perrier, *Bl.* [3] **11**, 926). Körner.

β-Chlor-buttersäure-anilid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-butyrylchlorid und Anilin (Michael, *B.* **34**, 4053). — Blättchen. F: 89—90°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

α.α-Dichlor-buttersäure-anilid $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man läßt auf das durch Verreiben von 1 Mol.-Gew. Äthylmalonsäure und 1 Mol.-Gew. Anilin in Äther nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene saure äthylmalonsaure Anilin in Benzol 3 Mol.-Gew. PCl_5 einwirken; daneben entsteht 2-Chlor-4-oxy-3-äthyl-chinolin (Syst. No. 3114) (Rügheimer, Schramm, *B.* **20**, 1236; **21**, 300, 304). — F: 199—200° (R., Sch., *B.* **21**, 305). — Zerfällt beim Kochen mit Sodalösung unter Bildung von α-Chlor-α-[phenylimino-methoxy]-buttersäure-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl(O\cdot CH:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1652) (R., Sch., *B.* **21**, 303, 305).

α-Brom-buttersäure-anilid $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und α-Brom-buttersäure-bromid in Chloroform oder Toluol unter Kühlung (Tigerstedt, *B.* **25**, 2924). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 98°; unlöslich in Ligroin und Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (Ti.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali die bei 268° schmelzende Form des 3.6-Dioxo-2.5-diäthyl-1.4-diphenyl-piperazins (Syst. No. 3587) (Bischoff, Mintz, *B.* **25**, 2317; Ti.). Liefert mit Natriumphenolat in Xylol α-Phenoxy-buttersäure-anilid (Syst. No. 1647) (Bischoff, Werchow, *B.* **34**, 1840). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht α-Anilino-buttersäure-anilid (Syst. No. 1663) (Bi., *B.* **30**, 2317).

α.β-Dibrom-buttersäure-anilid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$.

a) Höher schmelzende Form. *B.* Durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom in Chloroformlösung auf 1 Mol.-Gew. Crotonsäureanilid (S. 257) (Autenrieth, Spiess, *B.* **34**, 193; Au., *B.* **38**, 2546). Man behandelt α.β-Dibrom-buttersäure (F: 87°) (Bd. 11, S. 284) zur Überführung in das Chlorid mit PCl_5 und nach dem Abdestillieren von $POCl_3$ das verbleibende

Öl weiter mit Anilin in Gegenwart von Natronlauge (AU., SP.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159° (AU., SP.), 160° (AU.). Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in Wasser (AU., SP.). — Liefert bei der Einw. von 2 Atomen Brom in Chloroform α.β-Dibrom-buttersäure-[4-brom-anilid] (Syst. No. 1670) (AU.).

b) Niedriger schmelzende Form. B. Durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom in Chloroformlösung auf Isocrotonsäureanilid (AUTENRIETH, SPIESS, *B.* **34**, 195; vgl. AU., B. **38**, 2543). Man führt α.β-Dibrom-buttersäure (F: 59°) (Bd. II, S. 285) mit PCl_5 in das Chlorid über und behandelt das erhaltene Rohprodukt mit Anilin in Gegenwart von Natronlauge (AU., SP.). — F: 115°. Leichter löslich in Alkohol als die stereoisomere Verbindung vom Schmelzpunkt 159° (AU., SP.).

β.γ-Dibrom-buttersäure-anilid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. B. Aus Vinylessigsäureanilid und Brom in Chloroform (AUTENRIETH, B. **38**, 2547). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

α-Jod-buttersäure-anilid $C_{10}H_{12}ONI = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus α-Jod-buttersäure-äthylester und $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ in äther. Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **144**, 1438; *Bl.* [4] 1, 913). — Weiße Nadeln. F: 126—127°.

Thiobuttersäure-anilid $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und Propylmagnesiumbromid (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 588). — Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 32—33°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol, schwer in heißem Wasser.

α-Brom-buttersäure-methylanilid $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Man mischt äther. Lösungen von 21 g Methylanilin und 23 g α-Brom-butyrylbromid unter Kühlung (BISCHOFF, B. **30**, 3177). — Öl. Kp_{10}: 170—180°.

α-Brom-buttersäure-äthylanilid $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus Äthylanilin und α-Brom-butyrylbromid in Äther unter Kühlung (BISCHOFF, B. **30**, 3180). — Dickes Öl. — Beim Kochen mit Phenolnatrium in Xylol entstehen Crotonsäure-äthylanilid und α-Phenoxy-buttersäure-äthylanilid.

α-Brom-buttersäure-diphenylamid $C_{16}H_{16}ONBr = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-butyrylbromid und Diphenylamin (BISCHOFF, *B.* **31**, 2682). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°; schwer löslich in kaltem Wasser, verd. Alkohol, Ligroin, löslich in starkem Alkohol, Äther, heißem Ligroin, leicht löslich in heißem Äther, kaltem Chloroform, Eisessig (B., B. **31**, 2682). — Liefert mit Natriumphenolat in siedendem Toluol Crotonsäure-diphenylamid (S. 258) (B., B. **34**, 2139).

Formyl-butyryl-anilin, N-Formyl-butyranilid, N-Butyryl-formanilid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Silberformanilid und Buttersäurechlorid in Äther oder Benzol (WHEELER, *Am.* **18**, 699). — Öl. Nicht destillierbar. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge in Ameisensäure und Butyranilid.

Acetyl-butyryl-anilin, N-Acetyl-butyranilid, N-Butyryl-acetanilid $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus Quecksilberacetanilid und Buttersäurechlorid in Äther oder Benzol (WHEELER, *Am.* **18**, 700). — Flüssig. Kp_{18}: 163°.

N.N'-Diphenyl-butyramidin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbanilid und Butyrylchlorid durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150—170° (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol. — $2\,C_{16}H_{18}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Rot.

Isobuttersäure-anilid, Isobutyranilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin und Isobuttersäure durch Erhitzen in Gegenwart von $ZnCl_2$ (NORTON, *Am.* **7**, 116). Beim Erhitzen von 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4) (Bd. VII, S. 563) mit Anilin und etwas Äther auf 200—220° (STAUDINGER, BEREZA, *B.* **42**, 4911, Anm. 2). — Prismen (aus Alkohol und Äther). Monoklin (KAHRS, *Z. Kr.* **40**, 487; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 253). F: 102,5° (N.), 105° (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 34). Destilliert ohne Zersetzung (N.). D: 1,066 (KA.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (N.), fast unlöslich in siedendem Wasser (C., P.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 453. — Liefert mit Bromdampf in Gegenwart von Wasser Isobuttersäure-[4-brom-anilid] (Syst. No. 1670) (N.). Liefert mit PCl_5 Isobuttersäure-phenylimid-chlorid (S. 254) (STAUDINGER, *B.* **41**, 2218 Anm.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1400.

α-Chlor-isobuttersäure-anilid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Chlor-isobuttersäure-chlorid und Anilin (MICHAEL, B. **34**, 4054). Aus α-Oxy-isobuttersäure-anilid und PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 114). — Nadeln (aus Ligroin), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 67—68° (B., W.), 69—70° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser (B., W.).

α-Brom-isobuttersäure-anilid $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 18,6 g Anilin in 20 ccm Benzol mit 23 g α-Brom-isobuttersäure-bromid, gelöst in 50 ccm Benzol (BISCHOFF, *B.* **24**, 1045). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 83°; leicht löslich in Benzol (B., *B.* **24**, 1045). — Gibt mit alkoh. Kali α-Oxy-isobuttersäure-anilid (Syst. No. 1647) und α-Äthoxy-isobuttersäure-anilid (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2927). Liefert beim Kochen mit Natriumphenolat in Toluol α-Phenoxy-isobuttersäure-anilid (Syst. No. 1647) (B., *B.* **34**, 1840). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht das Anilino-isobuttersäure-anilid vom Schmelzpunkt 155° (Syst. No. 1663) (B., *B.* **30**, 2318).

α.β-Dibrom-isobuttersäure-anilid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_2Br)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methacrylsäureanilid und Brom in Chloroform (AUTENRIETH, PRETZELL, *B.* **36**, 1269; AU., *B.* **38**, 2548). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (AU., P.).

α-Brom-isobuttersäure-methylanilid $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Man mischt äther. Lösungen von 43 g Methylanilin und 46 g α-Brom-isobutyrylbromid unter Kühlung (BISCHOFF, *B.* **30**, 3177). — Krystalle (aus Ligroin). F: 44° (B., *B.* **30**, 3177). — Liefert beim Kochen mit Natriumphenolat in Toluol α-Phenoxy-isobuttersäure-methylanilid (Syst. No. 1647), Methacrylsäure-methylanilid (S. 258) und Phenol (B., *B.* **34**, 2128).

α-Brom-isobuttersäure-äthylanilid $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von Äthylanilin und α-Brom-isobuttersäure-bromid unter Kühlung (BISCHOFF, *B.* **30**, 3180). — Krystalle (aus Äther). F: 80—80,5° (B., *B.* **30**, 3180). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumphenolat in Xylol Methacrylsäure-äthylanilid (S. 258) (B., *B.* **34**, 2133).

α-Brom-isobuttersäure-diphenylamid $C_{16}H_{16}ONBr = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobutyrylbromid und Diphenylamin (BISCHOFF, *B.* **31**, 2682). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform). F: 82° (B., *B.* **31**, 2682.). — Liefert mit Natriumphenolat in siedendem Xylol Methacrylsäure-diphenylamid (S. 258) (B., *B.* **34**, 2140).

Acetyl-isobutyryl-anilin, N-Acetyl-isobutyranilid, N-Isobutyryl-acetanilid $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Acetanilid in der Hitze in Gegenwart von Pyridin (FREUNDLER, *C. r.* **137**, 713; *Bl.* [3] **31**, 626). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49—50°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Isobuttersäure-phenylimid-chlorid, N-Phenyl-isobutyrimidchlorid $C_{10}H_{12}NCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobuttersäureanilid und PCl_5 (STAUDINGER, *B.* **41**, 2218 Anm.). — Kp_{13}: 101—103°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

N.N'-Diphenyl-isobutyramidin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Dimethylvinylidenoxanilids $\begin{matrix}CO\cdot N(C_6H_5)\\ | \\ CO\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>\!C:C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3588) mit alkoh. Kalilauge (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 621). Aus Isobutyranilid und Anilin mit PCl_3 (v. P., A.). — Prismen (aus Alkohol). F: 90—91°.

n-Valeriansäure-anilid, n-Valeranilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 8—10-stdg. Kochen von n-Valeriansäure und Anilin am Rückflußkühler (KAHRS, *Z. Kr.* **40**, 487). Bei der Einw. von n-Valeriansäureanhydrid auf Anilin (FOURNIER, *Bl.* [4] **5**, 923). Aus n-Valeriansäurechlorid und Anilin in Äther (F.). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (KAHRS; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 253); F: 56° (K.), 60° (MAJIMA, *B.* **42**, 678), 63° (FOU.); D: 1,147 (K.). Aus n-Valeranilid entstehen beim Erstarren aus dem Schmelzflusse strahlige Krystallaggregate einer labilen Modifikation; diese geht durch einen äußeren Anstoß leicht in die stabile über; fehlt ein solcher, so entsteht ganz langsam eine zweite labile, wesentlich beständigere Modifikation; letztere bildet monokline Prismen von der Dichte 1,12 (KAHRS). — Geschwindigkeit der Zersetzung von n-Valeranilid durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1400.

γ-Chlor-α-methyl-buttersäure-anilid $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Man behandelt α-Methyl-butyrolacton $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\\ O\text{——————}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2459) mit PCl_5 und gießt das Reaktionsprodukt (γ-Chlor-α-methyl-butyrylchlorid) unter Kühlung in Anilin (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **69**, 175). — Prismen (aus Ligroin). F: 106°.

Isovaleriansäure-anilid, Isovaleranilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleriansäure (Bd. II, S. 309) durch längeres Kochen mit Anilin (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* **193**, 102; KAHRS, *Z. Kr.* **40**, 476). Aus Isovaleriansäureanhydrid und Anilin (CHIOZZA, *A.* **84**, 109). Beim tropfenweisen Zugeben von Isovalerylchlorid zu auf 0° abgekühltes Anilin (FOURNIER, *Bl.* [4] **5**, 924). Beim Erhitzen von Anilin mit 1 Mol.-Gew. Iso-

valeramid (KELBE, *B.* **16**, 1200). — Nadeln (aus Ligroin). F: 115° (CH.; K.). 113—114° (F.), 109—111° (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 16). Das aus synthetisch dargestellter Isobutylameisensäure bereitete Anilid schmilzt bei 100° (SCH., SA.). D: 1,078 (KAHRS, *Z. Kr.* **40**, 491). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (CH.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 454. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1400.

α-Brom-isovaleriansäure-anilid $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-bromid und Anilin in Benzol (BISCHOFF, *B.* **30**, 2318). — Zu Blättchen vereinigte Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116° (BI., *B.* **30**, 2318). — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entsteht α-Oxy-isovaleriansäure-anilid (Syst. No. 1647) (BI., *B.* **30**, 2320). Liefert beim 36-stdg. Erhitzen mit Natriumphenolat in Xylol α-Phenoxy-isovaleriansäure-anilid (Syst. No. 1647) (BI., *B.* **34**, 1842). Beim Erhitzen mit Anilin auf 140° entsteht α-Anilino-isovaleriansäure-anilid (Syst. No. 1663) (BI., *B.* **30**, 2318).

Thioisovaleriansäure-anilid $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Isobutylmagnesiumbromid (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 588). — Weiße Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

Isovaleriansäure-methylanilid, N-Methyl-isovaleranilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleriansäurechlorid und Dimethylanilin bei 220° (AUGER, *C. r.* **139**, 300). Durch Einw. von Isovaleriansäurechlorid auf ein äquimolekulares Gemisch von Pyridin und Monomethylanilin in der Kälte (AU.). — Krystalle. F: 22°. Kp_{50}: gegen 170°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den neutralen Lösungsmitteln.

α-Brom-isovaleriansäure-methylanilid $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. Dickes Öl. Kp_{11}: 160—163° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3240); Kp_{55}: 186° (B., *B.* **34**, 2129). — Liefert mit Natriumphenolat in siedendem Toluol β.β-Dimethyl-acrylsäure-methylanilid (S. 259) (B., *B.* **34**, 2129).

α-Brom-isovaleriansäure-äthylanilid $C_{13}H_{18}ONBr = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylanilin und α-Brom-isovaleriansäure-bromid in Äther in der Kälte (BISCHOFF, *B.* **30**, 3180). — Dickes Öl. Kp_4: 148—165° (B., *B.* **30**, 3180). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumphenolat in Xylol β.β-Dimethyl-acrylsäure-äthylanilid (S. 259) (B., *B.* **34**, 2134).

α-Brom-isovaleriansäure-diphenylamid $C_{17}H_{18}ONBr = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. Farblose, vierseitige Tafeln. F: 110,5°; leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Äther, Benzol und CS_2 (BISCHOFF, *B.* **31**, 2682). — Liefert beim Kochen mit Natriumphenolat in Toluol β.β-Dimethyl-acrylsäure-diphenylamid (S. 259) (B., *B.* **34**, 2142).

Acetyl-isovaleryl-anilin, N-Acetyl-isovaleranilid, N-Isovaleryl-acetanilid $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Quecksilberacetanilid und Isovaleriansäurechlorid in Äther oder Benzol (WHEELER, *Am.* **18**, 700). — Flüssig. Kp_{16}: 164—165°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Natronlauge in Isovaleranilid umgewandelt.

N.N'-Diphenyl-isovaleramidin $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Isovaleriansäure, 6 Mol.-Gew. Anilin und 2 Mol.-Gew. PCl_3 bei 150° (HOFMANN, *J.* **1865**, 416). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°. Fast unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-pivalinsäureamidin, N-Phenyl-trimethylacetamidin $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(CH_3)_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen von 4,7 g Anilinhydrochlorid mit 3 g Trimethylacetonitril (Bd. II, S. 320) im geschlossenen Rohr auf 170° (FREUND, LENZE, *B.* **24**, 2155). — Oxalat $C_{11}H_{16}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 192°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

n-Capronsäure-anilid, n-Capronanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Capronamid (Bd. II, S. 324) und Anilin (KELBE, *B.* **16**, 1200). — Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (KAHRS, *Z. Kr.* **40**, 491; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 254). F: 95° (KE.). D: 1,112 (KA.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (KE.).

Isocapronsäure-anilid, Isocapronanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin und dem Anhydrid oder Chlorid der Isocapronsäure (Bd. II, S. 328, 329) (FOURNIER, *Bl.* [4] **5**, 924). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 111°.

Thioisocapronsäure-anilid $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Isoamylmagnesiumbromid (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 588). — Weiße Nadeln. F: 63°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig.

β-Methyl-n-valeriansäure-anilid, β-Methyl-β-äthyl-propionsäure-anilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von Anilin

mit inakt. β-Methyl-β-äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332) (BENTLEY, *Soc.* **67**, 268). — Krystalle (aus Ligroin). F: 88°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Diäthylessigsäure-anilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthylessigsäure-amid (*Bd.* II, S. 334) und Anilin in Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (FREUND, HERRMANN, *B.* **23**, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Fast unlöslich in Wasser.

α.β-Dimethyl-buttersäure-anilid, Methylisopropylessigsäure-anilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisopropylessigsäure (Bd. II, S. 338) und Anilin (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 17). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 75°.

Önanthsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Önanthsäure (*Bd.* II, S. 338) mit der berechneten Menge Anilin (LWOW, *B.* **20**, 1022). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—71° (Lw.), 71° (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 93). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (Lw.).

Isoamylessigsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei langsamem Zugeben von Anilin zu Isoamylessigsäureanhydrid (Bd. II, S. 342) in der Kälte (FOURNIER, *Bl.* [4] **5**, 925). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 75°.

Äthylisopropylessigsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylisopropylessigsäure (Bd. II, S. 345) mit dem zweifachen Gewicht Anilin (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **77**, 94). — Nadeln (aus Ligroin). F: 114—115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton.

Methylisobutylessigsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methylisobutylessigsäure (Bd. II, S. 345) mit dem zweifachen Gewicht Anilin (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* **67**, 512). — Nadeln (aus Ligroin). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und *Benzol*.

β.β-Dimethyl-n-valeriansäure-anilid (?) $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$(?). *B.* Man stellt aus der β.β-Dimethyl-n-valeriansäure (?) (*Bd.* II, S. 346) auf übliche Weise das Chlorid dar und behandelt dieses mit Anilin (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 18, 35). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105—105,5°.

n-Caprylsäure-anilid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Caprylsäure (Bd. II, S. 347) und Anilin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°.

Äthylisobutylessigsäure-anilid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Äthylisobutylessigsäurechlorid (Bd. II, S. 351) (GUYE, JEANPRÊTRE, *Bl.* [3] **13**, 184). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77—78°. Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Pelargonsäure-anilid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pelargonsäure (*Bd.* II, S. 352) und Anilin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°.

Caprinsäure-anilid $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Caprinsäure (Bd. II, S. 355) und Anilin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (R., *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 61°.

Diisobutylessigsäure-anilid $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus dem Diisobutylessigsäurechlorid (Bd. II, S. 357) und Anilin in Äther (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 62). — Nadeln (aus Ligroin). F: 111°. Löslich in *Benzol* und Alkohol, schwer in kaltem Ligroin.

Undecansäure-anilid, „Undecylsäure-anilid" $C_{17}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und Undecansäure (*Bd.* II, S. 358) beim Kochen (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 354) oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Essigester + Petroläther). F: 64° (R.), 68° (B.).

Laurinsäure-anilid $C_{18}H_{29}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* *Beim* Erhitzen von Laurinsäure (*Bd.* II, S. 359) und Anilin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). Beim langsamen Zugeben von Laurinsäurechlorid zu einer Emulsion von Anilin und Wasser (CASPARI, *Am.* **27**, 306). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 76,5° (C.), 68° (R.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (C.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2578,4 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **52**, 60).

Myristinsäure-anilid $C_{20}H_{33}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Beim mehrtägigen Kochen von Myristinsäure (Bd. II, S. 365) mit überschüssigem Anilin (MASINO, *A.* **202**, 174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (M.). Sehr löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol (M.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2891,4 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **52**, 60).

Palmitinsäure-anilid $C_{22}H_{37}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim längeren Kochen von Palmitinsäure (Bd. II, S. 370) mit überschüssigem Anilin (HELL, JORDANOW, *B.* **24**, 943). Aus Palmitinsäureazid und überschüssigem Anilin in Äther (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 434). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87,5° (C., D.), 90,5° (H., J.). Kp_{17}: 282—284° (H., J.). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Äther, CS_2 und Benzol (H., J.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 454. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3204,9 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **52**, 60). — Nitrierung: SULZBERGER, D.R.P. 188909; *C.* **1907 II**, 1668.

Acetyl-palmitoyl-anilin, N-Acetyl-palmitinsäureanilid, N-Palmitoyl-acetanilid $C_{24}H_{39}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Quecksilber-acetanilid und Palmitinsäurechlorid (Bd. II, S. 374) in Äther oder Benzol (WHEELER, *Am.* **18**, 701). — Krystalle (aus Äther). F: 60—61°. Sehr leicht löslich in Äther. — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge in Palmitinsäureanilid umgewandelt.

Stearinsäure-anilid $C_{24}H_{41}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Man destilliert über Stearinsäure (Bd. II, S. 377) einen Überschuß von Anilin bei einer Badtemperatur von 230° ab (PEBAL, *A.* **91**, 152). Aus n-Heptadecyl-phenyl-ketoxim (Bd. VII, S. 347) durch Behandlung mit PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser oder durch Einw. von Schwefelsäure (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93,6° (P.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 454. — Liefert, in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Salpetersäure (D: 1,17) bei 50—60° Stearinsäure-[4-nitro-anilid] (Syst. No. 1671) (SULZBERGER, D.R.P. 188909; *C.* **1907 II**, 1668).

Formyl-stearoyl-anilin, N-Formyl-stearinsäureanilid, N-Stearoyl-formanilid $C_{25}H_{41}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Silberformanilid und Stearinsäurechlorid in Äther oder Benzol (WHEELER, *Am.* **18**, 699). — Krystalle (aus Äther). F: 61°. Äußerst löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroin. — Wird beim Erhitzen in Phenylisocyanid und Stearinsäure gespalten. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Stearinsäureanilid.

Arachinsäure-anilid $C_{26}H_{45}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{18} \cdot CH_3$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von Arachinsäure (Bd. II, S. 389) mit Anilin auf 200° (BACZEWSKI, *M.* **17**, 546). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Löslich in Äther, $CHCl_3$, Aceton, Petroläther und Benzol.

Acrylsäure-anilid $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Anilin in eine Benzollösung von Acrylsäure-chlorid (Bd. II, S. 400) (MOUREU, *Bl.* [3] **9**, 421; *A. ch.* [7] **2**, 180). — Krystalle (aus Wasser). F: 104—105°. Löslich in Alkohol und Chloroform, weniger löslich in Benzol.

Acrylsäure-methylanilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH : CH_2$. *B.* Beim Zugehen von Methylanilin zu der Lösung von Acrylsäure-chlorid in Benzol (MOUREU, *Bl.* [3] **9**, 423; *A. ch.* [7] **2**, 185). — Krystalle (aus Wasser). F: 76—77,5°.

Acrylsäure-äthylanilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH : CH_2$. *B.* Neben α-Phenoxy-propionsäure-äthylanilid (Syst. No. 1647) bei der Einw. von Natriumphenolat auf α-Brom-propionsäure-äthylanilid (S. 251) in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **34**, 2132). — Kp_{12}: 150—160°.

Vinylessigsäure-anilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Man behandelt Vinylessigsäure (Bd. II, S. 407) mit PCl_5 und läßt auf das Reaktionsprodukt (Vinylessigsäurechlorid + $POCl_3$) Anilin in Gegenwart von 10%iger Natronlauge einwirken (AUTENRIETH, *B.* **38**, 2547). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform. — Vereinigt sich mit Brom in Chloroform zu β.γ-Dibrom-buttersäure-anilid (S. 253). Liefert mit Anilin bei 160—180° β-Anilino-buttersäure-anilid (Syst. No. 1663).

Crotonsäure-anilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (AUTHENRIETH, *B.* **38**, 2546). — *B.* Man kocht Crotonsäure (Bd. II, S. 408) mit Essigsäureanhydrid, behandelt das Reaktionsprodukt mit kalter Sodalösung und vermischt das so erhaltene Öl, welches ein Gemisch von Crotonsäureanhydrid

und Essigsäurecrotonsäureanhydrid darstellt, mit Anilin (Au., Spiess, *B.* **34**, 189, 192). Aus Anilin, Crotonylchlorid (Bd. II, S. 411) und $10^0/_0$iger Natronlauge (Au., Sp.). Beim Erhitzen von Isocrotonsäureanilid im geschlossenen Rohr auf 180—200° (Au., Sp.). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 115° (Au., Sp.), 118° (Au.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, heißem Wasser; löslich in 1980 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (Au., Sp.). — Vereinigt sich in Chloroformlösung mit 2 At.-Gew. Brom zu der bei 160° schmelzenden Form des $\alpha.\beta$-Dibrom-buttersäure-anilids (S. 252) (Au., Sp.; Au.), während bei Anwendung von 4 At.-Gew. Brom unter Entwicklung von HBr $\alpha.\beta$-Dibrom-buttersäure-[4-brom-anilid] (F: 154—155°) (Syst. No. 1670) entsteht (Au.). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 180° β-Anilino-buttersäure-anilid (Syst. No. 1663) (Au., Pretzell, *B.* **36**, 1267).

Isocrotonsäure-anilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Man führt Isocrotonsäure (Bd. II, S. 412) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Gemenge von Isocrotonsäureanhydrid und Essigsäureisocrotonsäureanhydrid über und vermischt dieses Anhydridgemisch mit Anilin unter guter Kühlung (Autenrieth, Spiess, *B.* **34**, 194). Durch allmähliches Zufügen von Isocrotonsäure zu Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung und langsames Zugeben des erhaltenen Gemisches von Isocrotonsäurechlorid und $POCl_3$ zu einem Gemisch von Anilin (3—4fache Menge der Theorie) und $10^0/_0$iger Natronlauge unter Schütteln (Autenrieth, *B.* **38**, 2542; vgl. Au., Sp.). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 102° (Au.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (Au., Sp.). — Längeres Erhitzen auf 120—130° führt keine Umlagerung herbei (Au.); dagegen geht Isocrotonsäureanilid bei 8-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180—200° in Crotonsäureanilid über (Au., Sp.). Liefert mit Brom in Chloroform $\alpha.\beta$-Dibrom-buttersäure-[4-brom-anilid] (F: 146°) (Syst. No. 1670) (Au.). Beim Erhitzen mit Anilin auf 160—180° entsteht β-Anilino-buttersäure-anilid (Syst. No. 1663) (Au.).

Anilid der „β-Chlor-crotonsäure" (Bd. II, S. 415) $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CCl\cdot CH_3$. *B.* Analog der des Isocrotonsäure-anilids (Autenrieth, *B.* **29**, 1666, 1668; Au., Spiess, *B.* **34**, 196). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 122—123° (Au., Sp.), 123—124° (Au.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Au., Sp.).

Anilid der „β-Chlor-isocrotonsäure" (Bd. II, S. 416) $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CCl\cdot CH_3$. *B.* Analog der des Isocrotonsäureanilids (Autenrieth, *B.* **29**, 1666, 1668; Au., Spiess, *B.* **34**, 196). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 108° (Au., Sp.), 106° (Au.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (Au.).

Crotonsäure-äthylanilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-buttersäure-äthylanilid (S. 253) und Natriumphenolat in Xylol, neben anderen Produkten (Bischoff, *B.* **34**, 2132). — Kp_{11-12}: 167—168°.

Crotonsäure-diphenylamid $C_{16}H_{15}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natriumphenolat mit α-Brom-buttersäure-diphenylamid (S. 253) in Toluol, Xylol oder Nitrobenzol (B., *B.* **34**, 2139). — Prismen (aus Ligroin). F: 115—116°. Schwer löslich in heißem Wasser, Eisessig, kaltem Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Methacrylsäure-anilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Man führt die Methacrylsäure mit PCl_5 in Methacrylsäure-chlorid über und fügt unter Schütteln allmählich eine Mischung von Anilin + $10^0/_0$iger Natronlauge hinzu (Autenrieth, Pretzell, *B.* **36**, 1269). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 87° (Au., P.). Fast unlöslich in Wasser, reichlich löslich in organischen Lösungsmitteln; fast unlöslich in verd. Säuren (Au., P.). — Vereinigt sich mit Brom in Chloroform zu $\alpha.\beta$-Dibrom-isobuttersäure-anilid (S. 254) (Au., P.; Au., *B.* **36**, 2548). Liefert beim Erhitzen mit Anilin das Anilino-isobuttersäure-anilid vom Schmelzpunkt 122° (Syst. No. 1663) (Au., P.; Au.).

Methacrylsäure-methylanilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Neben Phenol und α-Phenoxy-isobuttersäure-methylanilid (Syst. No. 1647) bei 11-stdg. Kochen von α-Brom-isobuttersäure-methylanilid und Natriumphenolat in Toluol (Bischoff, *B.* **34**, 2128). — Tafeln (aus Ligroin). F: 57°. Kp_{33}: 177°.

Methacrylsäure-äthylanilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von α-Brom-isobuttersäure-äthylanilid (S. 254) und Natriumphenolat in Xylol (Bischoff, *B.* **34**, 2133). — Kp_{20}: 161°.

Methacrylsäure-diphenylamid $C_{16}H_{15}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Kochen von Natriumphenolat mit α-Brom-isobuttersäure-diphenylamid (S. 254) in Xylol oder Nitrobenzol (B., *B.* **34**, 2140). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

Cyclopropancarbonsäure-anilid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Cyclopropancarbonsäure (Bd. IX, S. 4) mit überschüssigem Anilin auf 170—180° (Autenrieth, *B.* **36**, 2549). Man behandelt Cyclopropancarbonsäure mit PCl_5 und schüttelt das rohe Chlorid mit Anilin + $10^0/_0$iger Natronlauge (Au., *B.* **38**, 2549).

Man läßt auf Cyclopropancarbonsäurechlorid Anilin in Benzollösung einwirken (KISHNER, Ж. 37, 305; C. 1905 I, 1704). — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 110—111° (AU.), 112° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, siedendem Wasser (AU.). — Bei der Einw. von Brom in kaltem Chloroform entsteht Cyclopropancarbonsäure-[4-brom-anilid] (Syst. No. 1670) (AU.).

α-Äthyl-acrylsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5):CH_2$. B. In geringerer Menge beim 4-stdg. Kochen von α-Äthyl-acrylsäure (Bd. II, S. 428) mit 2 Mol.-Gew. Anilin, neben viel β-Anilino-α-äthyl-propionsäure-anilid (Syst. No. 1663) (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 770). Aus α-Äthyl-acrylsäure-chlorid (Bd. II, S. 428) und Anilin in äther. Lösung (B., L., *Bl.* [3] 33, 764). — Krystalle (aus absol. Alkohol + Petroläther). F: 82°.

Angelicasäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Angelicasäure-äthylester (Bd. II, S. 429), Äthylmagnesiumbromid und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (unter intermediärer Bildung von $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgBr$); man zersetzt das Reaktionsprodukt durch eiskaltes reines Wasser (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] 11, 119). — Krystalle (aus Benzol). F: 126°.

Tiglinsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Tiglinsäurechlorid (Bd. II, S. 431) und Anilin in äther. Lösung (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] 11, 120). — Krystalle (aus Petroläther). F: 77°.

β.β-Dimethyl-acrylsäure-methylanilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. B. Beim Kochen von α-Brom-isovaleriansäure-methylanilid (S. 255) mit Natriumphenolat in Toluol (BISCHOFF, B. 34, 2129). — Öl. Kp_{30}: 166—168° (korr.).

β.β-Dimethyl-acrylsäure-äthylanilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. B. Beim Kochen von α-Brom-isovaleriansäure-äthylanilid (S. 255) und Natriumphenolat in Xylol (BISCHOFF, B. 34, 2134). — Kp_{18}: 165°.

β.β-Dimethyl-acrylsäure-diphenylamid $C_{17}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. B. Beim Kochen von α-Brom-isovaleriansäure-diphenylamid (S. 255) und Natriumphenolat in Toluol oder Xylol (BISCHOFF, *B.* 34, 2142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°.

Cyclobutancarbonsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_7$. B. Beim Kochen von Cyclobutancarbonsäure-amid (Bd. IX, S. 5) mit Anilin bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2697). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

Brenzterebinsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von Brenzterebinsäure (Bd. II, S. 438) mit Anilin (BLAISE, *C. r.* 136, 1464; Bl. [3] 29, 1036; B., COURTOT, Bl. [3] 35, 154). — Prismatische Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 106°; fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther (B.).

β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Farblos. F: 93—94° (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* 95, 1962).

Anilid der festen α-Äthyl-crotonsäure $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der festen α-Äthyl-crotonsäure (Bd. II, S. 440) und Anilin in äther. Lösung (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] 11, 124, 128). Aus der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure durch Kochen mit Anilin (BL., BA.). — Nadeln (aus Essigester). F: 95°.

Anilid der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure (Bd. II, S. 441), $C_2H_5 \cdot MgBr$ und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (unter intermediärer Bildung von $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgBr$); man zersetzt das Reaktionsprodukt durch eiskaltes reines Wasser (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] 11, 124). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 97°.

Dimethylvinylessigsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:CH_2$. B. Beim 6-stdg. Kochen von Dimethylvinylessigsäure (Bd. II, S. 442) mit Anilin (BLAISE, *Bl.* [3] 29, 1038). Aus 1 Mol.-Gew. Dimethylvinylessigsäure-chlorid und 2 Mol.-Gew. Anilin in äther. Lösung (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 120). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 82—83° (BL.), 83° (C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (C.).

Trimethylacrylsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3):C(CH_3)_2$. B. Man behandelt Trimethylacrylsäure (Bd. II, S. 443) mit überschüssigem PCl_3 zunächst in der Kälte und erhitzt dann 15 Minuten auf dem Wasserbade; das bei der fraktionierten Destillation bei 145—150° übergehende Chlorid wird in trocknem Äther gelöst und mit Anilin im Überschuß versetzt (PERKIN, *Soc.* 69, 1480). — Tafeln (aus Petroläther). F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Cyclopentancarbonsäure-anilid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_5H_9$. *B.* Beim langsamen Zutropfen von Cyclopentancarbonsäure-chlorid (Bd. IX, S. 6) zu überschüssigem Anilin (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 100). — Prismen (aus Alkohol). F: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

α-Butyl-acrylsäure-anilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Butyl-acrylsäure-chlorid (Bd. II, S. 444) und Anilin in Äther (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 780). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 41,5°.

Dimethylpropenylessigsäure-anilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylpropenylessigsäure-chlorid (Bd. II, S. 448) und Anilin in äther. Lösung (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 221). — Nadeln (aus Petroläther). F: 56°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Dimethylisopropenylessigsäure-anilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Dimethylisopropenylessigsäure-chlorid (Bd. II, S. 450) und Anilin in Äther (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 301). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Cyclohexancarbonsäure-anilid, Hexahydrobenzoesäure-anilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexancarbonsäure (Bd. IX, S. 7) und Anilin beim mehrstündigen Erhitzen (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 92). Bei der Umsetzung des aus anti-Cyclohexylphenyl-ketoxims (Bd. VII, S. 378) und PCl_5 in äther. Lösung entstehenden Chlorides mit Wasser (SCHARVIN, *B.* **30**, 2863). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—131° (SCH.), 139° (L.).

2-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen der 2-Methoäthyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) von BLANC (Bd. IX, S. 12) mit überschüssigem Anilin (BLANC, *Bl.* [4] **1**, 1244). — Nadeln (aus Äther und Petroläther). F: 117°; löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Petroläther (B., *C. r.* **145**, 80; *Bl.* [4] **1**, 1244).

β-Heptylen-δ-carbonsäure-anilid, Propylpropenylessigsäure-anilid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der β-Heptylen-δ-carbonsäure (Bd. II, S. 452) und Anilin in äther. Lösung (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 138). — Krystalle (aus Petroläther). F: 72°.

Anilid der stabilen β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der stabilen β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure von BLAISE, BAGARD (Bd. II, S. 452) und Anilin in äther. Lösung (BL., BA., *A. ch.* [8] **11**, 140). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 68°.

Anilid der labilen β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester der labilen β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure von BLAISE, BAGARD (Bd. II, S. 452), C_2H_5MgBr und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (unter intermediärer Bildung von $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgBr$); man zersetzt das Reaktionsprodukt durch eiskaltes reines Wasser (BL., BA., *A. ch.* [8] **11**, 134). — Krystalle (aus Petroläther). F: 40—41°.

Anilid der flüssigen („cis"-)Hexahydro-o-toluylsäure $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim 3tägigen Kochen von flüssiger („cis"-)Hexahydro-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 15) mit viel überschüssigem Anilin (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **67**, 126). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66—68° (GOO., P.; GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **26**, 335), 109—111° (SERNOW, *B.* **32**, 1173). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, wenig in kaltem Petroläther (GOO., P.).

Anilid der festen („trans"-) Hexahydro-o-toluylsäure $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim 3tägigen Behandeln von fester („trans-") Hexahydro-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 15) mit überschüssigem Anilin in der Wärme (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **67**, 124). — Platten (aus Benzol + Petroläther). F: 148° (GOO., P.; GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **26**, 335), 153° (SERNOW, *B.* **32**, 1173). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Äther und Petroläther (GOO., P.).

Anilid der bei 73—75° schmelzenden Hexahydro-asymm.-m-xylylsäure $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt die bei 73—75° schmelzende Hexahydro-asymm.-m-xylylsäure (Bd. IX, S. 24) 15 Minuten mit PCl_3; das unter 40 mm Druck bei 130—140° übergehende Chlorid wird in Alkohol gelöst und zu einer äther. Anilinlösung gegeben (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 174). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 180°. Unlöslich in kaltem Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Anilid der Hexahydro-asymm.-o-xylylsäure $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus Hexahydro-asymm.-o-xylylsäure-chlorid (Bd. IX, S. 25) und Anilin in Äther (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **71**, 171). — Prismen (aus Petroläther). F: 115°. Mäßig löslich in Benzol und Alkohol.

Hexahydrocuminsäure-anilid $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 20-stdg. Kochen von Hexahydrocuminsäure (Bd. IX, S. 30) mit überschüssigem Anilin (MARKOWNIKOW, *J. pr.* [2] **57**, 101). — Nadeln (aus Benzol). F: 204—205° (korr.).

Anilid der rechtsdrehenden Fencholsäure $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eingießen des Chlorids der rechtsdrehenden Fencholsäure (Bd. IX, S. 32) in eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin in trocknem Äther (WALLACH, WIENHAUS, *A.* **369**, 76). — Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 79—80°. Ist unzersetzt flüchtig.

Anilid der d-Campholsäure $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von d-Campholsäure (Bd. IX, S. 34) mit Phenylisocyanat auf 150—160° (HALLER, *C. r.* **120**, 1327). Aus dem Anhydrid der d-Campholsäure (Bd. IX, S. 36) beim Erhitzen mit Anilin auf 100° (GUERBET, *Bl.* [3] **11**, 611; *A. ch.* [7] **4**, 323). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (G.), 90—91° (H.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser (G.).

Isofencholsäure-anilid $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_9H_{17}$. *B.* Man führt Isofencholsäure (Bd. IX, S. 38) mit PCl_5 in Isofencholsäure-chlorid über und behandelt dieses in äther. Lösung mit Anilin (WALLACH, HOMBERGER, *A.* **369**, 97). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 100—101°.

Ölsäure-anilid $C_{24}H_{39}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Ölsäure mit Anilin auf 240—260° (SULZBERGER, D.R.P. 188909; *C.* **1907** II, 1668; *Frdl.* **9**, 434). — Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine gelbe Nitroverbindung, die bei der Reduktion mit Eisen + Salzsäure eine diazotierbare Aminoverbindung liefert.

Erucasäure-anilid $C_{28}H_{47}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Erucasäure (Bd. II, S. 472) mit Anilin (REIMER, WILL, *B.* **19**, 3326). — Krystalle. F: 55°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

Brassidinsäure-anilid $C_{28}H_{47}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Brassidinsäure (Bd. II, S. 474) mit Anilin (R., W., *B.* **19**, 3326). — F: 78°.

Sorbinsäure-anilid $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Sorbinsäure-chlorid (Bd. II, S. 484) in Anilin (DOEBNER, WOLFF, *B.* **34**, 2222). — Schuppen (aus Alkohol + Wasser). F: 153°.

Isolauronolsäure-anilid, β-Campholytsäure-anilid $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von Isolauronolsäure-anhydrid (Bd. IX, S. 59) mit Anilin auf dem Wasserbade (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 232). Bei langsamem Eingießen von Anilin in eine gekühlte Lösung von Isolauronolsäure-chlorid in Äther (B.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 104°. Sehr wenig löslich in Petroläther, löslich in Alkohol und Äther.

Anilid der Δ^1-(β)-Cyclogeraniumsäure (Bd. IX, S. 65) $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_6(CH_3)_3$. *B.* Man führt β-Cyclogeraniumsäure in das Chlorid und dieses in das Anilid über (MERLING, *B.* **41**, 2066). — F: 162°.

Anilid der Δ^2-(α)-Cyclogeraniumsäure (Bd. IX, S. 65). $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_6(CH_3)_3$. F: 157—158° (M., *B.* **41**, 2066).

Anilid der niedrigschmelzenden Δ^3-Cyclogeraniumsäure (Bd. IX, S. 66) $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_6(CH_3)_3$. F: 178° (M., *B.* **41**, 2066).

Anilid der hochschmelzenden Δ^3-Cyclogeraniumsäure (Bd. IX, S. 66) $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_6(CH_3)_3$. F: 143—145° (M., *B.* **41**, 2066).

Anilid der Δ^4-Cyclogeraniumsäure (Bd. IX, S. 66) $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_6(CH_3)_3$. Nadeln. F: 157—157,5°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser (MERLING, D.R.P. 175587; *C.* **1906** II, 1694).

Pulegensäure-anilid $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_6(CH_3):C(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 10 g Pulegensäure (Bd. IX, S. 68) mit 15—20 g Anilin auf 190—200° (BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 310). Bei der Einw. von Pulegensäure-chlorid auf Anilin in Äther (WALLACH, MEYER, COLLMANN, *A.* **327**, 128). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 123° (B., T.), 124° (W., M., C.). Kp_{10}: 200°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (B., T.). — Sehr beständig, wird erst oberhalb 180° im geschlossenen Rohr durch alkoh. Kalilauge verseift (B., T.).

Phenylamidin der rechtsdrehenden α-Campholensäure $C_{16}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_5H_4(CH_3)_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 3 g rechtsdrehendem α-Campholensäure-nitril (Bd. IX, S. 72) mit 2,5 g salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 220—230° (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* **18**, 1633). —

Flüssig. Löslich in verd. Säuren und durch Alkalien aus dieser Lösung unverändert wieder fällbar.

Behenolsäure-anilid $C_{28}H_{45}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot C:C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von Behenolsäure (Bd. II, S. 497) mit überschüssigem Anilin im Druckrohr auf 220° (HOLT, *B.* **25**, 2669). Aus Behenolsäurechlorid und Anilin (HAASE, STUTZER, *B.* **36**, 3602). — Prismen. F: 72° (HA., ST.), 73° (HO.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Äther, löslich in Ligroin, Petroläther, unlöslich in Wasser (HA., ST.).

N-Acetyl-behenolsäureanilid $C_{30}H_{47}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot C:C \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Durch dreistündiges Erhitzen des Behenolsäureanilids mit Acetylchlorid auf 175° (HA., ST., *B.* **36**, 3602). — Nadeln (aus Essigester). F: 45°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Ligroin, Petroläther.

α-Camphylsäure-anilid $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_5H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Camphylsäure-chlorid (Bd. IX, S. 84) und Anilin in Äther (PERKIN, *Soc.* **83**, 850). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 111—112°.

Dehydrocamphenilsäure-anilid, Tricyclenzäure-anilid $C_{16}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_7H_7(CH_3)_2$. *B.* Aus Dehydrocamphenilsäure-chlorid (Bd. IX, S. 86) und Anilin in Chloroform (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **41**, 2750). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Benzoesäure-anilid, Benzanilid $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Bildung.

Man erhitzt in einer Retorte äquivalente Mengen Benzoesäure und Anilin langsam von 180° auf 225°, gießt zum Rückstande eine neue Menge Anilin, wiederholt das Erhitzen usw. (NÄGELI, *Bl.* [3] **11**, 893); man gießt den flüssigen Retorteninhalt aus und wäscht ihn nach dem Pulvern nacheinander mit kalter verd. Salzsäure, Wasser, schwacher Sodalösung und nochmals mit Wasser; das Produkt wird dann aus Alkohol umkrystallisiert (HÜBNER, *A.* **206**, 291). Man erhitzt äquimolekulare Mengen Natriumbenzoat und salzsaures Anilin im geschlossenen Rohr 4 Stdn. auf 245° (DUNLAP, *Am. Soc.* **24**, 762). Beim Erwärmen von Anilin mit Benzoesäureäthylester in Gegenwart von Natrium in geringer Menge (HJELT, *J.* **1867**, 1536). Aus Benzoesäureanhydrid und Anilin (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 303, 328; *A.* **87**, 164), zweckmäßig in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482) oder in Toluol (R. MEYER, SUNDMACHER, *B.* **32**, 2123). Aus Benzoylchlorid und Anilin (GERHARDT, *A. ch.* [3] **14**, 124; *A.* **60**, 311), in Gegenwart von gepulvertem K_2CO_3 in siedendem Äther (CLAISEN, *B.* **27**, 3182). Aus Anilin in schwach salzsaurer wäßr. Lösung mit Benzoylchlorid (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **36**, 137). Aus salzsaurem Anilin und Benzoylchlorid in Benzol durch Erhitzen am Rückflußkühler (FRANZEN, *B.* **42**, 2466). Aus dem Anilinsalz der N-Benzoyl-sulfamidsäure (Bd. IX, S. 269) bei 2-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 150—160°, neben N-Phenyl-sulfamidsäure (BÜHNER, *A.* **333**, 284, 288). Aus Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301) und Anilin beim Erwärmen (MINUNNI, *G.* **20**, 662). Beim Erhitzen von Dibenzhydroxamsäure mit Anilin auf dem Wasserbad (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* **23** II, 242). Aus Benzazid (Bd. IX, S. 332) beim Kochen mit äther. Anilinlösung, neben stickstoffwasserstoffsaurem Anilin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 216). Aus Thiobenzoesäure (Bd. IX, S. 419) und Anilin in der Kälte unter H_2S-Entwicklung (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 446). — Aus Benzoylcyanid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$ (Bd. X, S. 659) und Anilin (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* **37**, 745). — Bei 9-stdg. Erhitzen von Benzil und Anilin auf 220°, neben anderen Produkten (SIEGFELD, *B.* **25**, 2600). — Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzoesäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgI$ in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1429; *Bl.* [3] **33**, 832). Aus Benzoylchlorid und Formanilid beim Erhitzen (PICTET, CRÉPIEUX, *J.* **1888**, 1693; PI., *B.* **23**, 3013) oder aus Benzoylchlorid und Natriumformanilid (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2590). Aus Benzoylchlorid und Acetanilid beim Erhitzen (PI., CR., *J.* **1888**, 1693; PI., *B.* **23**, 3012) oder aus Benzoylchlorid und Natriumacetanilid (PA., O., *B.* **23**, 2590). Bei 8-stdg. Erhitzen gleicher Teile Benzoesäure und Acetanilid im geschlossenen Rohr auf 310—350° (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **39**, 3353). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl mit 2 Mol.-Gew. Benzoesäure auf 130° unter Druck oder auf 220° im offenen Gefäß (KRAFFT, KARSTENS, *B.* **25**, 458; FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 631; vgl. LOSANITSCH, *B.* **6**, 176; HIGGIN, *Soc.* **41**, 133). Bei direktem Erhitzen von Thiobenzoesäure mit Phenylsenföl, neben CS_2 (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 298). Aus Benzoesäure-[phenyldithiocarbamidsäure]-anhydrid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1638) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt

oder beim Erhitzen mit Alkohol (v. BRAUN, *B.* **36**, 3527). Aus Thiobenzanilid (S. 269) beim Erhitzen mit alkoh. Kali oder rotem Bleioxyd (LEO, *B.* **10**, 2135; Inaug.-Dissertat. [Bonn 1878], S. 20). Aus Thiobenzanilid (5 g) bei etwa $^1/_2$-stdg. Kochen in 200 ccm $10^0/_0$iger Kalilauge mit 8 g $AgNO_3$ in möglichst wenig Wasser (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 382; *G.* **37** I, 206). Beim Erhitzen von Phenyl-benzoyl-monothiocarbamidsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot SH$ (Syst. No. 1639) unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 447). Aus Chinon-benzoylphenylhydrazon $O:C_6H_4:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bei der Behandlung mit Zinkstaub in kalter Eisessiglösung, neben p-Amino-phenol (MC PHERSON, *B.* **28**, 2416).

Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Phenylisocyanat (Syst. No. 1640) mit $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 306).

Bei 1-stdg. Kochen von [o-Benzamino-cinnamyliden]-anilin $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) mit absol. Alkohol (REISSERT, *B.* **38**, 3422).

Durch Einw. des Lichtes auf Gemische von Benzaldehyd und Nitrobenzol, neben anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **14** I, 265; *G.* **36** II, 191, 195; *B.* **38**, 1182). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Azobenzol im geschlossenen Rohr auf 205—210° (BARSILOWSKI, Ж. **28**, 56; *J.* **1891**, 1042; vgl. LWOW, Ж. **23**, 362). Beim Behandeln von Hydrazobenzol mit Benzoylchlorid und Kalilauge, neben anderen Produkten (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **36**, 138). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Benzhydroxamsäure in Natronlauge entsteht ein Produkt, welches beim Erhitzen mit Alkohol Benzanilid und N_2O liefert (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** I, 656).

Beim Erhitzen von Benzamid, Brombenzol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol im geschlossenen Rohr (GOLDBERG, *B.* **39**, 1692). Benzanilid entsteht aus Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) bei der trocknen Destillation, neben CO_2, Benzoesäure und Phenylisocyanat (PIESCHEL, *A.* **175**, 305; vgl. LOSSEN, *A.* **175**, 313, 320).

Durch Erhitzen von p-Amino-benzophenon mit Chlorzink (DINGLINGER, *A.* **311**, 153).

Entsteht aus Benzophenonoxim (Bd. VII, S. 416) durch Behandlung mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 unter Kühlung und Zersetzung des entstandenen Benzoesäure-phenylimid-chlorids $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ mit Wasser (BECKMANN, *B.* **19**, 989). Aus Benzophenonoxim durch Behandeln der alkoh. Lösung mit Benzolsulfochlorid (oder mit p-Toluolsulfochlorid oder β-Naphthalinsulfochlorid) und Natronlauge (WEGE, *B.* **24**, 3539). Weitere Bildungen von Benzanilid aus Benzophenonoxim s. bei diesem, Bd. VII, S. 416.

Physikalische Eigenschaften.

Blättchen (aus Alkohol). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56). F: 160—161° (WALLACH, HOFFMANN, *A.* **184**, 80), 161° (MASCARELLI, BABINI, *R. A. L.* [5] **18** II, 224), 162° (FRANZEN), 163° (HÜBNER, *A.* **208**, 292), 163° (korr.) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 630), 167° (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Sublimierbar (NÄGELI, *Bl.* [3] 11, 893). Destilliert unzersetzt (GERHARDT, *A.* **80**, 311). Kp_{10}: 117—119° (v. BRAUN, *B.* **37**, 2816). D_4 (fest): 1,306—1,321 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613). Unlöslich in Wasser (GERHARDT, *A. ch.* [3] **14**, 120). 1 Tl. löst sich in 24,51 Tln. absol. Alkohol von 30° (E. BAUM, *B.* **37**, 2954). Ist in HCl-haltigem absol. Alkohol viermal löslicher als in absol. Alkohol allein (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 903). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 712; in Naphthalin: AU., *Ph. Ch.* **23**, 455; in Phenylbenzoat: GARELLI, GORNI, *G.* **34** II, 112. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol und in Chloroform: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **93**, 888. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 96,5 (MASCARELLI, BABINI, *R. A. L.* [5] **18** II, 224). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1582,2 Cal.; bei konstantem Druck: 1583,7 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] **4**, 230; *A. ch.* [6] **22**, 23), 1576,3 Cal. (STOHMANN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **52**, 60). Läßt sich nicht durch Natrium, wohl aber durch Natriumamalgam in Benzollösung in eine Natriumverbindung überführen (WHEELER, *Am.* **23**, 464).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Benzanilid liefert bei der Destillation durch ein rotglühendes mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr Phenanthridon (Syst. No. 3117) (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 414). Benzanilid wird von Hypochloriten, zweckmäßig in Gegenwart von $KHCO_3$, in N-Chlor-benzanilid $C_6H_5\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1665) übergeführt (SLOSSON, *B.* **28**, 3269; CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1053; **79**, 279; SL., *Am.* **29**, 305). Analog entsteht bei der Einw. von Hypobromit N-Brom-benzanilid (Syst. No. 1665) (CHA., O., *B.* **32**, 3580). Trägt man 1 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von Benzanilid in Eisessig ein, so erhält man Benzoesäure-[4-brom-anilid] $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1670) (MEINECKE, *B.* **8**, 564). Durch Bromierung von Benzanilid erhält man ferner Benzoesäure-[2.4-dibrom-anilid] (HÜBNER, *B.* **10**, 1710). Beim Eintragen von Benzanilid in die zehnfache Menge Salpetersäure (D: 1,45) bei 14° entsteht ein Gemisch von viel Benzoesäure-[2-nitro-anilid] und Benzoesäure-[4-nitro-anilid], neben meist nur wenig Benzoesäure-[3-nitro-anilid] (Syst. No. 1671) (HÜBNER, *A.* **208**, 296). Bei der Nitrierung von Benzanilid mit $1^1/_4$ Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,46) bei Gegenwart von H_2SO_4 wird nur das 4-Nitro-, bei Gegenwart von Eisessig nur das 3-Nitro-anilid gebildet (TINGLE, BLANCK, *Am.* **36**, 610; *Am. Soc.* **30**, 1409). Benzanilid läßt sich durch Nitrierung mit einem Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat in (nicht näher untersuchtes)

3-Nitro-benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] überführen, das bei der Reduktion die entsprechende Aminoverbindung $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ (Syst. No. 1905) liefert (Höchster Farbw., D.R.P. 68237; *Frdl.* **3**, 711). Mit Schwefel einige Stunden zum Sieden erhitzt, gibt Benzanilid 2-Phenyl-benzthiazol $C_6H_4<{}^{N}_{S}>C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4199) (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 2360; **13**, 1223; NÄGELI, *Bl.* [3] **11**, 893). Bei der Einw. von SO_3 auf Benzanilid bildet sich etwas Benzoylsulfanilsäure neben anderen Sulfonsäuren (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 266; vgl. ARMSTRONG, *Report of the British Assoc. for the advancement of science* **1899**, 686). PCl_5 liefert bei gelindem Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Benzanilid Benzoesäure-phenylimid-chlorid $C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot C_6H_5$ (GERHARDT, *A. ch.* [3] **53**, 307; *A.* **108**, 217; WALLACH, HOFFMANN, *A.* **184**, 79; MARQUIS, *C. r.* **142**, 713 Anm.). Beim Erwärmen von Benzanilid mit der halben Menge P_2S_5 entsteht Thiobenzanilid $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 269) (BERNTHSEN, *B.* **11**, 503; HANTZSCH, *A.* **296**, 86). Benzanilid zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° in Benzoesäure und Anilin (WEGE, *B.* **24**, 3539). Schmelzendes Kali zerlegt in Anilin und Kaliumbenzoat (GERHARDT, *A. ch.* [3] **15**, 96). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402.

Methylierung von Benzanilid mit Methyljodid und Kalilauge in alkoh. Lösung gelingt nicht (DUPONT, *Bl.* [3] **7**, 516). Durch Einw. von Methyljodid und Silberoxyd entsteht N-Phenyl-benziminomethyläther (S. 271) neben Benzoesäure-methylanilid (S. 269) (LANDER, *Soc.* **81**, 595). Analog entsteht mit Äthyljodid und Silberoxyd N-Phenyl-benziminoäthyläther (LANDER, *Soc.* **79**, 698). Benzanilid liefert beim Erhitzen mit Essigsäure im geschlossenen Rohr auf 310—320° in partieller Umsetzung etwas Acetanilid, beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 140° in partieller Umsetzung Benzoylchlorid (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **39**, 3353). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat wird Acetanilid gebildet (COHEN, *Soc.* **59**, 71). Einw. von Eisessig in Gegenwart von sirupöser Phosphorsäure auf Benzanilid: KÖHLER, D.R.P. 56971; *Frdl.* **3**, 21. Benzanilid liefert mit Isobutyrylchlorid und Pyridin N-Isobutyryl-benzanilid (S. 271) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 626). Es läßt sich in analoger Weise durch Erhitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin in Dibenzoylanilin überführen (FR., *Bl.* [3] **31**, 630). Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid allein gelingt die Überführung in Dibenzoylanilin nur schwer (KAY, *B.* **26**, 2855) bezw. unvollständig (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 630; vgl. GERHARDT, *A. ch.* [3] **46**, 137). In Gegenwart von $ZnCl_2$ führt Benzoylchlorid Benzanilid in 2-Benzamino-benzophenon und 4-Benzamino-benzophenon (Syst. No. 1873) über (HIGGIN, *Soc.* **41**, 133; vgl. CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 394). Einw. von Succinylchlorid auf Benzanilid: FREBICHS, *B.* **10**, 1720. Einw. von Jodcyan auf Benzanilid liefert Benzoesäure-[4-jod-anilid] (HÜBNER, *B.* **10**, 1718; vgl. CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105** [1914], 126). Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Benzanilid entsteht Dibenzoylanilin (KNIGHT, *Am.* **19**, 153). Benzanilid liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit salzsaurem Allylamin auf 240—250° 5-Methyl-1.2-diphenyl-glyoxalin-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3476) (CLAYTON, *B.* **28**, 1669). Benzanilid gibt mit salzsaurem Anilin bei Einw. von PCl_3 N.N'-Diphenyl-benzamidin (A. W. HOFMANN, *Z.* **1866**, 165). Diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Benzanilid mit Phenylisocyanat auf 180—200° (KÜHN, *B.* **18**, 1476). Benzanilid gibt mit Dimethylanilin bei der Einw. von Phosphoroxychlorid 4-Dimethylamino-benzophenon-anil $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1873) (Höchster Farbw., D.R.P. 41751; *Frdl.* **1**, 44).

Benzanilid färbt sich mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure violett (TAFEL, *B.* **25**, 413).

Physiologische Wirkung: GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 307.

Verbindung von Benzanilid mit Fluorwasserstoff $C_{13}H_{11}ON + HF$. Ziemlich beständige Nadeln (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 44.

Verbindung von Benzanilid mit Natriumäthylat $C_{13}H_{11}ON + C_2H_5 \cdot ONa$: COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **89**, 94.

Benzanilidchlorojodid $C_{13}H_{11}NClI = C_6H_5 \cdot NH \cdot CClI \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid in Petroläther und trocknem HI (LANDER, LAWS, *Soc.* **85**, 1695). — Mikrokrystallinisches, gelbes, mit der Zeit grün werdendes Pulver. F: 106° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoh. Kali in Benzanilid, KCl und KI. Reagiert mit Natriumäthylat unter Bildung von N-Phenyl-benziminoäthyläther, mit Anilin unter Bildung von N.N'-Diphenyl-benzamidin.

N-Phenyl-benzamidin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf ca. 200° (BERNTHSEN, *A.* **184**, 348). Bei mehrtägigem Kochen von 2 Mol.-Gew. Benzonitril mit 1 Mol.-Gew. Anilin und 2 At.-Gew. fein verteiltem Natrium in Benzol (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 116). Bei eintägigem Stehen von salzsaurem Benziminoäthyläther mit Anilin (LOSSEN, *A.* **265**, 138). Beim Erhitzen von Thiobenzamid mit salzsaurem Anilin, neben N.N'-Diphenyl-benzamidin (BE., *A.* **184**, 348). Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung

von N-Phenyl-benzimidchlorid $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ in Petroläther (LOSSEN). Aus Phenylcyanamid in Benzol mit $C_6H_5\cdot MgBr$ in Äther nach GRIGNARD (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4298). — *Darst.* Man erhitzt 50 g Benzanilid mit 55 g PCl_5, destilliert flüchtige Produkte im Vakuum bei 100° ab, löst den Rückstand in Ligroin und destilliert aus der filtrierten Lösung das Lösungsmittel ab; zum Rückstande gibt man 200—250 g Äther, sowie 100 g 25—30%iges Ammoniak und läßt 2—3 Tage stehen; dann hebt man die äther. Schicht ab, wäscht mit Wasser, entwässert und destilliert den Äther ab; man löst den Rückstand in verd. Salzsäure, fügt mehr Salzsäure und NaCl hinzu, filtriert am nächsten Tage das beigemengte N.N'-Diphenyl-benzamidin ab und fällt das Filtrat mit Ammoniak (v. PECHMANN, *B.* **30**, 1782). — Krusten, Warzen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112° (BE., *A.* **184**, 351), 112° (LOSSEN). Wenig löslich in Wasser, ungemein leicht in Alkohol und Äther (BE., *A.* **184**, 351). — Zerfällt beim Sublimieren zum Teil in Anilin und Benzonitril (BE., *A.* **184**, 351). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in mit Essigsäure zeitweilig neutralisierter alkoh. Lösung [α-Amino-benzyl]-anilin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$ (S. 194) neben anderen Produkten (BE., SZYMANSKI, B. **13**, 918). Reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung von Benzanilidoxim (S. 266) (LOTTERMOSER). Salpetrige Säure erzeugt Benzanilid (LOSSEN, MIERAU, *A.* **265**, 140). Zerfällt mit Wasser bei 120° in NH_3, Anilin, Benzoesäure und Benzanilid (LOTT.). Zerfällt beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 120—130° zum Teil in Thiobenzamid und Anilin, zum Teil in Thiobenzanilid und NH_3 (BE., *A.* **192**, 31). — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Phenyl-N.N'-diacetyl-benzamidin (LOTT.). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 120—130° entstehen Thiobenzanilid und rhodanwasserstoffsaures N-Phenyl-benzamidin (BE., *A.* **192**, 33). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 250° N.N'-Diphenyl-benzamidin (BE., *A.* **184**, 354). Gibt mit Phenylsenföl N-Phenyl-benzamidin-N'-thiocarbonsäureanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1637) (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 225). Mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht Benzanilid-phenylhydrazon (Syst. No. 2013) (v. P., *B.* **28**, 2366, 2373; LOTT.). — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 224° (LOSSEN, *A.* **265**, 138). — Hydrojodid. F: 169—170° (v. P., *B.* **30**, 1782). — Nitrat. Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, weniger in Äther (BE., *A.* **184**, 352). — $2C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (BE., *A.* **184**, 352).

Verbindung $C_{20}H_{16}ON_2S$. *B.* Aus Thiobenzoesäure und N-Phenyl-benzamidin (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 447). — Gelblichweiße Nadeln (aus Benzol). F: 141—142°.

N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 12 g Anilin, gelöst in 120 g Äther, in die Lösung von 10 g N-Methyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274) in 60 g Äther (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2371). Bei 24-stdg. Stehen von 10 g N-Phenyl-benzimidchlorid, gelöst in 60 g Äther, mit 10 g 33%iger wäßr. Methylaminlösung (v. P.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°. — Das Hydrojodid schmilzt bei 190°. — Das Pikrat schmilzt bei 169°.

N-Äthyl-N'-phenyl-benzamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-benzimidchlorid und Anilin in Ligroin (LANDER, *Soc.* **83**, 320). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74—76°. — $2C_{15}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 204°. Schwer löslich in Wasser.

N-Phenyl-N'-acetyl-benzamidin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 272) und Anilin (WHEELER, WALDEN, *Am.* **20**, 574). Entsteht neben N-Phenyl-N-acetyl-benzamidin bei Einw. von Acetylchlorid auf N-Phenyl-benzamidin in kaltem Äther (WH., JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 794). — F: 138,5° (WH., WA.), 138—139° (WH., J., MC F.).

N-Phenyl-N'-propionyl-benzamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Propionyl-benziminoäthyläther und Anilin (WH., WA., *Am.* **20**, 575). — Gelblichweiße Prismen (aus Alkohol). F: 138°. — Läßt sich durch Behandlung mit HCl in Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in N-Propionyl-benzamid überführen.

N-Phenyl-N'-butyryl-benzamidin $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Aus N-Butyryl-benziminoäthyläther und Anilin (WH., WA., *Am.* **20**, 576). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 137°.

N-Phenyl-N'-benzoyl-benzamidin $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 272) und Anilin in Äther (WH., WA., *Am.* **20**, 573). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. N-Benzoyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274) mit 1 Mol.-Gew. Anilin (BECKMANN, SANDEL, *A.* **296**, 286). Durch Erhitzen von N-Benzoyl-benzamidin (Bd. IX, S. 284) mit Anilin (B., S., *A.* **296**, 293). Aus N-Phenyl-N-benzoyl-benzamidin (S. 274) beim Erwärmen für sich oder mit Alkohol (WH., JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 793). — Krystalle (aus Äther). F: 143°; beständig gegen Alkali; beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht Dibenzamid; gibt mit Hydroxylamin 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol (Dibenzenylazoxim) (Syst. No. 4496) (B., S.).

N-Phenyl-N'-[α-imino-benzyl]-benzamidin $C_{20}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benzamidin und 1 Mol.-Gew. N-Phenyl-benzimidchlorid in äther. Lösung (LEY, MÜLLER, *B.* **40**, 2957). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol oder Essigester + Ligroin). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester mit stark gelber Farbe, schwer in Wasser und Ligroin. — N-Metallderivate. Zur Konstitution vgl. L., M., *B.* **40**, 2950. — $Cu(C_{20}H_{16}N_3)_2$. Braune nadelförmige Krystalle. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Essigester und Alkohol. — $Ni(C_{20}H_{16}N_3)_2$. Gelbe seidenglänzende Krystalle; unlöslich in organischen Solvenzien. — Kobaltsalz. Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol und Benzol. — Salzsaures Salz $C_{20}H_{17}N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 250° (Zers.).

N'-Benzolsulfonyl-N-phenyl-benzamidin $C_{19}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid (Bd. XI, S. 43) (WALLACH, GOSSMANN, *A.* **214**, 214). — Krystalle. F: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Zerfällt bei der Destillation in Benzonitril, Diphenylamin, SO_2 und andere Produkte.

N.N'.N''-Tris-[α-anilino-benzal]-[benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-triamid] $C_{45}H_{36}O_6N_6S_3 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot SO_2]_3C_6H_3$ bezw. $[C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot SO_2]_3C_6H_3$. *B.* Aus N.N'.N''-Tris-[α-chlor-benzal]-[benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-triamid] (Bd. XI, S. 228) und Anilin (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol.

Benzanilidoxim $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei $1^1/_2$tägigem Kochen einer alkoh. Lösung von Thiobenzanilid (S. 269) mit der äquimolekularen Menge Hydroxylamin; man verdunstet die Lösung, nimmt den Rückstand in Salzsäure auf und fällt durch Natronlauge (H. MÜLLER, *B.* **19**, 1669). Aus N-Phenyl-benzimidchlorid mit überschüssigem Hydroxylamin in alkoh. äther. Lösung (LEY, *B.* **31**, 241). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. N-Phenyl-benzamidin in die wäßr. Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter Erwärmen und Neutralisation mit Ammoniak (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 123). Aus Benzhydroximsäurechlorid (Bd. IX, S. 316) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Äther (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2690). — Nadeln (aus Wasser oder aus Alkohol). F: 134—135° (W., H.), 136° (H. M., *B.* **19**, 1669), 138° (LEY.). Löslich in heißem Wasser (H. M., *B.* **19**, 1669), leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Lo.), schwer in Ligroin (H. M., *B.* **19**, 1669; Lo.). Löslich in Säuren und Alkalien (H. M., *B.* **19**, 1669), nicht löslich in Ammoniak (Lo.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (Lo.). Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine intensiv blaue Färbung; in äther. Lösung fällt $FeCl_3$ eine rotbraune, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Verbindung aus (LEY.). Liefert mit Chloral die Verbindung $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl_3$ (s. u.) (H. M., *B.* **22**, 2402). Liefert mit Phosgen 5-Oxo-3.4-diphenyl-1.2.4-oxdiazoldihydrid $C_6H_5 \cdot C{<}{}^{N—O}_{N(C_6H_5)}{>}CO$ (Syst. No. 4548) (M., *B.*, **22**, 2402). Liefert in Natronlauge mit Benzoldiazoniumchlorid ein Natriumsalz $NaC_{19}H_{15}ON_4$, $[C_6H_5 \cdot C(:N \cdot ONa) \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5(?)]$ (Syst. No. 2228) (LEY). — $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl$ (H. M., *B.* **19**, 1669).

Verbindung von Benzanilidoxim mit Chloral $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl_3 = C_{13}H_{12}ON_2 + CCl_3 \cdot CHO$. *B.* Aus den Komponenten (H. MÜLLER, *B.* **22**, 2402). — F: 128—130°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; zerfällt beim Kochen mit Wasser in seine Komponenten.

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-benzanilidoxim, Benzanilidoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{19}H_{14}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C[:N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C[NH \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. IX, S. 263) zu einer alkoholischen, mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat vermischten Lösung des Benzanilidoxims, neben einem Nitrodiäthoxybenzol (Bd. VI, S. 870) (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2690). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol.

O-Benzyl-benzanilidoxim, Benzanilidoximbenzyläther $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzanilidoxim mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (LEY, *B.* **31**, 241). Aus N-Phenyl-benzimidchlorid (S. 272) und α-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) in alkoh.-äther. Lösung (L.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Ligroin.

O-Benzoyl-benzanilidoxim, Benzanilidoximbenzoat $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzanilidoxim und Benzoylchlorid (H. MÜLLER, *B.* **19**, 1670). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

[2-Chlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. Anilin (KEKULÉ, *A.* **117**, 155; HÜBNER,

WILKENS, RACK, *A.* **222**, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°; kaum löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (H., W., R.).

[2-Chlor-benzoesäure]-anilidoxim $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Digerieren von 2-Chlor-benzhydroximsäurechlorid (Bd. IX, S. 337) mit Anilin in Äther (WERNER, BLOCH, *B.* **32**, 1981). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin und Eisessig.

[3-Chlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf α-[3-Chlor-benzophenon-oxim] (Bd. VII, S. 419) in Äther bei —18° und Zersetzung des entstandenen Imidchlorids mit Wasser (HANTZSCH, *B.* **24**, 58). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—125°.

[4-Chlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. Anilin (EMMERLING, *B.* **6**, 882). Durch Einw. von PCl_5 auf α-[4-Chlor-benzophenon-oxim] (Bd. VII, S. 419) in Äther und Zersetzung des entstandenen Imidchlorids mit Natronlauge (WEGERHOFF, *A.* **252**, 7) oder Wasser (HANTZSCH, *B.* **24**, 56). Aus α-[4-Chlor-benzophenon-oxim] ferner auch mit konz. Schwefelsäure bei 100° oder mit einer mit HCl gesättigten Mischung von Eisessig und 20% Essigsäureanhydrid (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (E.), 193° (W.; H.).

[2.5-Dichlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 343) und Anilin (HÜBNER, WILKENS, RACK, *A.* **222**, 202). — Prismen (aus Benzol). F: 240°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

[2-Brom-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-benzoesäure mit Anilin (HINTZMANN, vgl. KEKULÉ, Chemie der Benzolderivate, Bd. II [Stuttgart 1882], S. 273). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123—124° (MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57** [1924], 295). — Wenig löslich in Benzol und Äther, leichter in Alkohol (MEISENH., MEIS).

[3-Brom-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus α-[3-Brom-benzophenon-oxim] (Bd. VII, S. 421) mit PCl_5 bei 0° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (KOTTENHAHN, *A.* **264**, 174). — Schuppen (aus Alkohol). F: 137°.

[4-Brom-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 353) und Anilin (HÜBNER, RAVEILL, *A.* **222**, 178 Anm. 2). Beim Erwärmen von 4-Brom-thiobenzoesäure (Bd. IX, S. 427) mit Anilin (JOHNSON, *Am. Soc.* **26**, 1459). Beim Erhitzen von 4-Brom-thiobenzoesäure mit Phenylisothiocyanat (J.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 197° (H., R.), 201—202° (J.). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Eisessig (H., R.).

x.x-Dinitro-[(4-brom-benzoesäure)-anilid] $C_{13}H_8O_5N_3Br$. *B.* Beim Eintragen des [4-Brom-benzoesäure]-anilids in kalte rauchende Salpetersäure (HÜBNER, RAVEILL, *A.* **222**, 178 Anm. 3). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

[2-Jod-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONI = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 2-Jod-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 364) und Anilin (WACHTER, *B.* **26**, 1745). — Blättchen (aus Alkohol). F: 142°.

[4-Jod-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONI = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 367) und Anilin (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 299). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°.

[2-Nitroso-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Bei der Belichtung der benzolischen Lösung von [2-Nitro-benzal]-anilin in geschlossenem Gefäß (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2715). — Weiße Krystalle (aus Aceton). F: 171°. Löst sich in Aceton mit grüner Farbe.

[4-Chlor-2-nitroso-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO$. *B.* Durch 4-wöchige Belichtung von [4-Chlor-2-nitro-benzal]-anilin in Toluollösung (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1870). — Weiße Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 170° (Zers.).

[2-Nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 373) und Anilin in Gegenwart von Alkali (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 155°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser (P., G.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 539. — Wird durch Ammoniumsulfid in Anthranilsäureanilid (Syst. No. 1892) verwandelt (P., G.).

[3-Nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) mit Anilin auf 100—120° (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* **8**, 35). Aus Anilin und 3-Nitro-benzoylchlorid (SCHOTTEN, *B.* **21**, 2245) oder aus salzsaurem Anilin und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol durch Erhitzen am Rückflußkühler (FRANZEN, *B.* **42**, 2466). Beim Erhitzen von 3-Nitro-thiobenzoesäure (Bd. IX, S. 427) und Phenylisothiocyanat auf dem Wasserbade (JOHNSON, *Am. Soc.* **26**, 1460). —

Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 153—154° (SCH.), 154° (J.). Schwer löslich in Wasser (E., V.; J.), löslich in Alkohol, Äther und Benzol (E., V.; SCH.). Sublimierbar (E., V.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 539.

N-Phenyl-3-nitro-benzamidin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus salzsaurem 3-Nitro-benziminoäthyläther und Anilin (LOSSEN, NEUBERT, *A.* **235**, 152). Aus 3-Nitro-benzonitril und salzsaurem Anilin beim Erhitzen im Druckrohr auf 150—200° (L., N.). — Gelbe Prismen mit 1 Mol. Wasser. F: 72° bis 73°. — $C_{13}H_{11}O_2N_3 + HCl$. F: ca. 251°.

[3-Nitro-benzoesäure]-anilidoxim $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid (Bd. IX, S. 388) und Anilin in Äther (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2695). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-3-nitro-benzanilidoxim, 3-Nitro-benzanilidoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{19}H_{13}O_7N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C[:N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C[NH \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus [3-Nitro-benzoesäure]-anilidoxim und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2695). — Citronengelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 162°. Sehr wenig löslich oder unlöslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, löslich in Aceton und Eisessig.

[4-Nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzoesäure mit Anilin auf 250° (LEO; vgl. KEKULÉ, Chemie der Benzolderivate, Bd. II [Stuttgart 1882], S. 302). Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd und Azobenzol in einer Kohlendioxyd- oder Stickstoffatmosphäre im geschlossenen Rohr bei 235—240° (BARSILOWSKI, Ж. **33**, 73; *J.* **1891**, 1044; vgl. LWOW, Ж. **23**, 363). — Blättchen (aus Äther). F: 204° (LEO), 210—211° (B.). Kaum löslich in Wasser, ziemlich in absol. Alkohol und Äther (LEO).

[4-Nitro-benzoesäure]-anilidoxim $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzhydroximsäurechlorid (Bd. IX, S. 399) und Anilin in Äther (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2693). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°.

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-4-nitro-benzanilidoxim, 4-Nitro-benzanilidoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{19}H_{13}O_7N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C[:N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C[NH \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumäthylat zur gut gekühlten Lösung von [4-Nitro-benzoesäure]-anilidoxim und 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol in Alkohol (W., H., *B.* **32**, 2693). — Dunkelorangerote Prismen (aus Alkohol), die schwalbenschwanzartig verwachsen sind. F: 177°.

[3-Chlor-2-nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Man stellt aus 3-Chlor-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 400) und PCl_5 das — nicht näher beschriebene — 3-Chlor-2-nitro-benzoylchlorid dar und mischt dieses mit Anilin (HÜBNER, ULRICH, *A.* **222**, 97). — Tafeln (aus Alkohol). F: 186°.

[5-Chlor-2-nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 401) und Anilin (HÜ., U., *A.* **222**, 98). — Nadeln (aus Äther oder Chloroform). F: 164°.

[4-Chlor-3-nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 403) und Anilin (HÜ., *A.* **222**, 183). — Prismen. F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

[2-Chlor-4-nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Chlor-4-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 404) und Anilin (GROHMANN, *B.* **24**, 3813). — Amorph. F: 168°.

[4-Brom-3-nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. *B.* Man erwärmt 10 g 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 407) und 7 g Anilin gelinde auf dem Wasserbad (GROHMANN, *B.* **23**, 3446). — Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (FOCK, *B.* **23**, 3447; *Z. Kr.* **19**, 234). F: 156° (GR.). Schwer löslich in Petroläther (GR.).

[6-Brom-3-nitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 408) und Anilin (GR., *B.* **24**, 3809). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 414) und Anilin (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 300). Aus 3.5-Dinitro-benzazid (Bd. IX, S. 416) beim Kochen mit Anilin (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (C., R.), 234—235° (J., M.). Unlöslich in Äther (C., R.).

Thiobenzoesäure-anilid, Thiobenzanilid $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 381; *G.* **37** I, 205). — *B.* Aus Benzanilid und P_2S_5 beim Erhitzen (BERNTHSEN, *B.* **11**, 503). Entsteht neben Thiobenzamid, NH_3 und Anilin beim Überleiten von H_2S über N-Phenyl-benzamidin (S. 264) bei 120—130° (B., *A.* **192**, 31). Beim Erhitzen von N-Phenyl-benzamidin mit CS_2 auf 100—130° (B., *A.* **192**, 33). Aus N.N'-Diphenyl-benzamidin (S. 273) und H_2S bei 160—165° (B., *A.* **192**, 34). Aus N.N'-Diphenyl-benzamidin und CS_2 bei 130—140° (B., *A.* **192**, 34). Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von N-Phenyl-benzimidchlorid in Benzol (LEO, *B.* **10**, 2133). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzylanilin mit 1 Mol.-Gew. Schwefel auf 220°, solange noch lebhaft H_2S entwickelt wird (WALLACH, *A.* **259**, 301; Höchster Farbw., D.R.P. 57963; *Frdl.* **3**, 86). Beim Eintragen von 6 g P_2S_5 in eine warme Benzollösung von 5 g Benzophenonoxim (DODGE, *A.* **264**, 184) oder bei 2-stdg. Kochen von 6 g P_2S_5 in 200 ccm CS_2 mit 12 g frisch bereitetem Benzophenonoxim (CIUSA). Entsteht neben „Phenylsenfölsulfid" $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N:C \text{—} N \cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; S \cdot S \cdot CS \end{array}$ (Syst. No. **4445**) beim Erwärmen von 5 g Phenylsenföl mit 10 g Benzol und 10 g $AlCl_3$ (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3525; G., *J. pr.* [2] **59**, 575). Man behandelt das aus Phenylmagnesiumbromid und Phenylsenföl in äther. Lösung entstehende Additionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 587). — *Darst.* Man erwärmt vorsichtig 1 Tl. Benzanilid mit $^1/_2$ Tl. frisch destilliertem P_2S_5, zieht die Masse mit warmem Alkohol aus, gibt Natronlauge zur Lösung, gießt in viel Wasser und fällt mit Essigsäure (B., *B.* **11**, 503; HANTZSCH, *A.* **296**, 86). — Gelbe Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 96° (CIUSA), 97,5—98,5° (B., *A.* **192**, 32), 98—99° (W., *A.* **259**, 301), 101° bis 102° (DODGE), 101,5—102° (SACHS, LOEVY). Fast unlöslich in kochendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Äther (B., *A.* **192**, 32), schwer löslich in kaltem, löslich in warmem Ligroin, Essigsäure, Chloroform und Benzol, sehr leicht löslich in Essigester (CIUSA). Leicht löslich in verd. Natronlauge und aus der Lösung durch Säuren fällbar (LEO, *B.* **10**, 2134). — Bei der trocknen Destillation von Thiobenzanilid entweicht H_2S und es destilliert 2-Phenyl-benzthiazol (Syst. No. 4199) über (JACOBSON, *B.* **19**, 1070). Diese Verbindung entsteht auch beim Behandeln von Thiobenzanilid mit alkal. Kaliumferricyanidlösung (J., *B.* **19**, 1068). Jod wirkt nicht auf Thiobenzanilid ein (LEO, *B.* **10**, 1235). Durch Kochen von Thiobenzanilid mit $20^0/_0$iger Kalilauge und Zinkpulver und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure wird Benzaldehyd gebildet (CIUSA). Thiobenzanilid geht beim Erhitzen mit trocknem Bleioxyd oder mit alkoh. Kali auf 150° in Benzanilid über (LEO, *B.* 10, 2135; Inaug.-Dissertat. [Bonn 1878], S. 20). Kocht man Thiobenzanilid in $10^0/_0$iger Kalilauge mit Silbernitrat, so entsteht gleichfalls Benzanilid (CIUSA). Beim Kochen von Thiobenzanilid mit Hydroxylamin in Alkohol wird Benzanilidoxim (S. 266) gebildet (MÜLLER, *B.* **19**, 1669). Thiobenzanilid zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in H_2S und Benzoesäure (LEO, *B.* **10**, 2135). Gibt beim Schmelzen mit salzsaurem Anilin N.N'-Diphenylbenzamidin (LEO, *B.* **10**, 2135). — $2C_{13}H_{11}NS + AgNO_3$. *B.* Aus der gesättigten alkoh. Thiobenzanilidlösung durch allmählichen Zusatz einer $10^0/_0$igen Silbernitratlösung (CIUSA). Gelbe Nädelchen, die sich bei 105° bräunen und bei 115° unter Entflammen schmelzen.

[4-Brom-thiobenzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}NBrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus N-Phenyl-4-brom-benzimidchlorid (S. 273) und dem Kaliumsalz der Thiobenzoesäure (JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 181). — F: 161—162°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in wäßr. Alkali.

Benzoesäure-methylanilid, N-Methyl-benzanilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und Benzoylchlorid (HEPP, *B.* **10**, 329). Aus Dimethylanilin und Benzoylchlorid bei 190° (HESS, *B.* **18**, 685). Durch Erhitzen von N-Phenyl-benziminomethyläther (S. 272) auf 270—280° (W. WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1471). — Säulen (aus Ligroin). Monoklin (SCHIMPER, *B.* **10**, 329; *Z. Kr.* **5**, 309; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 167). F: 59° (HEPP), 63° (HESS); Kp: 331—332° (v. BRAUN, *B.* **37**, 2681). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln (HESS). — Gibt bei $^1/_2$—$^3/_4$-stdg. Erhitzen mit PCl_5 auf 150—160° N-Phenyl-benzimidchlorid (v. B., *B.* **37**, 2815).

N-Methyl-N-phenyl-benzamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid scheidet sich aus bei 12-stdg. Stehen von 1 Tl. N-Phenyl-benzamidin mit 5 Tln. CH_3I (v. PECHMANN, *B.* **30**, 1782). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 85°. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Methylanilin, NH_3 und Benzoesäure. — Das Hydrojodid schmilzt bei 214°, das Pikrat bei 184°.

N.N'-Dimethyl-N-phenyl-benzamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-N-phenyl-benzamidin mit Methyljodid (v. PECHMANN, *B.* **30**, 1783). Beim Erhitzen von N-Methyl-N'-phenyl-benzamidin mit CH_3J auf 100° (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2371). Aus N-Methyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274) und Methylanilin (v. P., *B.* **28**, 2372). — Prismen (aus Ligroin). F: 56° (v. P., *B.* **28**, 2371). — $C_{15}H_{16}N_2 + HI$. Prismen. F: 190° (v. P., *B.* **28**, 2371). — Pikrat. Nadeln. F: 174° (v. P., *B.* **28**, 2371).

[2-Nitro-benzoesäure]-methylanilid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid, Methylanilin und Alkali (PICTET, GONSET, *C.* 1897 I, 413). — Weiße Nadeln. F: 94,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-methylanilid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Methylanilin (JOHNSON, MEADE, *Am.* 36, 300). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156°.

Benzoesäure-äthylanilid, N-Äthyl-benzanilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diäthylanilin und Benzoylchlorid bei 200° (HESS, *B.* 18, 687). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 60°; Kp_{690}: 260°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

N-Äthyl-N-phenyl-3-nitro-benzamidin (?) $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$(?). *B.* Das Hydrojodid scheidet sich aus, wenn man N-Phenyl-3-nitro-benzamidin in äther. Lösung mit C_2H_5I auf 100° erhitzt (LOSSEN, NEUBERT, *A.* 265, 154). — $C_{15}H_{15}O_2N_3 + HI$. Gelbliche Krystalle.

Benzoesäure-cyclopentenylanilid, N-Cyclopentenyl-benzanilid $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(C_5H_7)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclopentenylanilin vom Siedepunkt 260° (S. 173) in verd. Natronlauge und Benzoylchlorid (NOELDECHEN, *B.* 33, 3350). — Prismen (aus Ligroin). F: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Ligroin. Wird von siedendem Wasser zersetzt.

Benzoesäure-diphenylamid, Benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{15}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylamin und Benzoylchlorid (A. W. HOFMANN, *A.* 132, 166) am besten in Äther (BERNTHSEN, *A.* 224, 12 Anm.). Beim Erhitzen von N.N-Diphenyl-benzamidin mit schwacher Salzsäure auf 180° (BERNTHSEN, *A.* 192, 13). Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in eine erwärmte Lösung von Diphenylcarbamidsäurechlorid in Benzol (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2119). Durch Erhitzen von Benzoesäure, Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin auf 100° (HERZOG, HANCU, *B.* 41, 636). Aus Diphenylaminoformyl-thiocyanat (Syst. No. 1639) beim Erwärmen mit Thiobenzoesäure auf dem Wasserbade (JOHNSON, LEVY, *Am.* 38, 458). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (BODEWIG, *A.* 192, 15; *Z. Kr.* 3, 405). F: 176,5° bis 177° (BE., *A.* 192, 13), 177° (J., LEVY), 179—180° (HE., HA.), 180° (CLAUS, *B.* 14, 2368). Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Wasser (BE., *A.* 192, 13). Unlöslich in Alkalien und Säuren (J., LEVY). — Liefert bei der Einw. von Chlor in warmem Chloroform Benzoesäure-bis-[4(?)-chlor-phenyl]-amid $(C_6H_4Cl)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1670) (CLAUS, SCHAARE, *B.* 15, 1285). Dieselbe Verbindung erhält man auch durch mehrtägiges Erhitzen von Benzoesäure-diphenylamid mit PCl_5 auf 150° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (CL., SCH.; vgl. CL., *B.* 14, 2369). Erwärmt man äquimolekulare Mengen Benzoesäure-diphenylamid und PCl_5 in Chloroformlösung, so entsteht die nicht näher untersuchte Verbindung $(C_6H_5)_2N\cdot CCl_2\cdot C_6H_5$, die sich mit Anilin unter Bildung von N.N.N'-Triphenyl-benzamidin umsetzt (v. BRAUN, *B.* 37, 2683; vgl. CL.; CL., SCH.). Benzoesäure-diphenylamid liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ 9-Phenyl-acridin (Syst. No. 3092) (BE., *B.* 15, 3013; *A.* 224, 12).

N.N-Diphenyl-benzamidin $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 5—6tägigem Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 180—190° im geschlossenen Rohr; man zieht das Produkt mit heißem Wasser aus, schüttelt die erkaltete Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther und Chloroform aus und fällt sie dann mit Ammoniak (BERNTHSEN, *A.* 192, 4). — Gelbliche Tafeln (aus Äther). Rhombisch (BODEWIG, *A.* 192, 7; *Z. Kr.* 3, 404; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 307). F: 111,5—112°; ungemein löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich löslich in Äther; starke Base; reagiert stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an (BE., *A.* 192, 4). — Beim Kochen von freiem N.N-Diphenyl-benzamidin für sich werden Benzonitril und Diphenylamin gebildet (BE., *A.* 192, 16). Das salzsaure Salz spaltet sich bei 240—250° zum kleinen Teil in NH_4Cl und 9-Phenyl-acridin (Syst. No. 3092), zum größeren Teil in salzsaures Diphenylamin und Benzonitril (BE., *B.* 15, 3012; vgl. *A.* 192, 24). Erhitzt man N.N-Diphenyl-benzamidin mit Wasser und etwas Salzsäure auf 160°, so erhält man Benzoesäure-diphenylamid und NH_3 (BE., *A.* 192, 13). N.N-Diphenyl-benzamidin zerfällt beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 130—135° in Diphenylamin, Thiobenzamid, Thiobenzoesäure-diphenylamid und Ammoniak (BE., *A.* 192, 17, 37). Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf die angesäuerte Lösung von salzsaurem N.N-Diphenyl-benzamidin oder bei Behandlung der freien Base mit Isoamylnitrit entsteht Benzoesäure-diphenylamid (LOSSEN, KOBBERT, *A.* 265, 157; vgl. BE., *A.* 192, 16; MICHAEL, *B.* 19, 1386). Beim Erhitzen mit CS_2 auf 130—140° entstehen Thiobenzoesäure-diphenylamid und das rhodanwasserstoffsaure Salz des N.N-Diphenyl-benzamidins (S. 271) (BE., *A.* 192, 17, 38). — $C_{19}H_{16}N_2 + HCl$. Nadeln. Monoklin prismatisch (BODEWIG, *A.* 192, 11; *Z. Kr.* 3, 404; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 307). Schmilzt unter Zersetzung bei 223°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BE., *A.* 192, 13). — **Nitrat.** Prismen. F: 213—215° (Zers.); in Wasser und Alkohol ziemlich

schwer löslich (BE., *A.* **192**, 13). — $C_{19}H_{16}N_2$ + HSCN. Prismen (aus Wasser). F: 202,5° bis 203,5°; schwer löslich in kaltem Wasser (BE., *A.* **192**, 13, 38). — $2C_{19}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, pulveriger Niederschlag (BE., *A.* **192**, 12).

N-Methyl-N'.N'-diphenyl-benzamidin $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot C(C_6H_5):N \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Diphenyl-benzamidin und Methyljodid bei 120—130° (BERNTHSEN, *A.* **192**, 16). — Zäher Sirup. — Das salzsaure Salz erstarrt im Exsiccator zur glasigen Masse. — Das Nitrat ist flüssig. — $2C_{20}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-diphenylamid $C_{19}H_{13}O_5N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Diphenylamin (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 300). Prismen (aus Alkohol). F: 180—181°.

Thiobenzoesäure-diphenylamid, Thiobenzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{15}NS = (C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Thiobenzamid, NH_3 und Diphenylamin beim Erhitzen von N.N-Diphenyl-benzamidin im H_2S-Strome auf 130—135° (BERNTHSEN, *A.* **192**, 37). Aus N.N-Diphenyl-benzamidin und CS_2 bei 130—140° (BE., *A.* **192**, 38). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). Triklin pinakoidal (BODEWIG, *A.* **192**, 39; *Z. Kr.* **3**, 406; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 305). F: 150—151°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Die alkoh. Lösung wird von Jod oder Quecksilberoxyd nicht angegriffen. Sie gibt mit $HgCl_2$ einen weißen, mit $PtCl_4$ nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag.

Benzoesäure-[(β-oxy-äthyl)-anilid], N-[β-Oxy-äthyl]-benzanilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Benzoesäure-[(β-benzoyloxy-äthyl)-anilid] durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (AUWERS, BERGS, *A.* **332**, 212). — Nadeln (aus Alkohol). Wurde nicht rein erhalten.

Benzoesäure-[(β-benzoyloxy-äthyl)-anilid], N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-benzanilid $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-anilin in Pyridin und Benzoylchlorid (AUWERS, *B.* **37**, 3902; AU., SONNENSTUHL, *B.* **37**, 3942). Aus [β-Benzoyloxy-äthyl]-anilin (S. 182) und Benzoylchlorid (AU., BERGS, *A.* **332**, 211). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 91—92°; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln (AU., B.).

Benzoesäure-[(γ-phenoxy-propyl)-anilid], N-[γ-Phenoxy-propyl]-benzanilid $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. F: 120°; schwer löslich in kaltem Alkohol (v. BRAUN, *B.* **42**, 2047).

Formyl-benzoyl-anilin, N-Formyl-benzanilid, N-Benzoyl-formanilid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus trocknem Silberformanilid (S. 233), verteilt in Benzol, und Benzoylchlorid (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 385). Aus Quecksilberformanilid und Benzoylchlorid (WH., MC FARLAND, *Am.* **18**, 543). Aus N-Phenyl-formiminoäthyläther (S. 235) und Benzoylchlorid (WH., WALDEN, *Am.* **19**, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°; leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und Äther; wird von Alkalien oder Säuren in Benzanilid und Ameisensäure zerlegt (WH., B.).

Acetyl-benzoyl-anilin, N-Acetyl-benzanilid, N-Benzoyl-acetanilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Quecksilberacetanilid (S. 242), verteilt in Benzol, und Benzoylchlorid (WH., MC F., *Am.* **18**, 546). Durch Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf Silberacetat in Äther (WH., JOHNSON, *Am.* **30**, 34). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°; wird von Alkalien in Benzanilid und Essigsäure zerlegt (WH., MC F.).

N-Phenyl-N-acetyl-benzamidin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzamidin und Acetylchlorid in kaltem Äther, neben N-Phenyl-N'-acetyl-benzamidin (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 794). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 128-129°. Ist vollkommen stabil. Wird durch HCl in Acetanilid und Benzamid gespalten.

N-Phenyl-N.N'-diacetyl-benzamidin $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Tl. N-Phenyl-benzamidin mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 120). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128—130°.

Isobutyryl-benzoyl-anilin, N-Isobutyryl-benzanilid, N-Benzoyl-isobutyranilid $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 20 g Benzanilid, 70 g Pyridin und 15 g Isobutyrylchlorid auf dem Wasserbade (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 626). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 83°. Leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

N-Phenyl-benziminomethyläther, Isobenzanilid-O-methyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Benziminomethyläther (Bd. IX, S. 270) und Anilin (WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, *B.* **33**, 1471). Aus Benzanilid, Methyljodid und Silberoxyd in Benzol, neben N-Methyl-benzanilid (S. 269) (LANDER, *Soc.* **81**, 595). Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Natriummethylat (L., *Soc.* **81**, 595). — Flüssig. Kp_{12}: 157—158° (L., *Soc.*

81, 595; **88**, 412). — Geht durch 6-stdg. Erhitzen auf 270—280° zu etwa 35% in N-Methyl-benzanilid über (W., G.). Wird durch verd. Mineralsäuren in Anilin und Benzoesäure-methylester, durch HCl in absol. äther. Lösung in Benzanilid und Methylchlorid gespalten (L., *Soc.* **81**, 595). Wird durch 15-stdg. Erhitzen mit Methyljodid auf 100° zu drei Vierteln in N-Methyl-benzanilid übergeführt; durch Erhitzen mit Propyljodid entsteht neben N-Methyl-benzanilid auch N-Propyl-benzanilid (L., *Soc.* **83**, 406). Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in 100° heißer Toluollösung Benzophenonanil (MARQUIS, *C. r.* **142**, 712).

N-Phenyl-benziminoäthyläther, Isobenzanilid-O-äthyläther $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzanilid, Äthyljodid und Silberoxyd (LANDER, *Soc.* **79**, 698). Aus Benzanilidchlorojodid (S. 264) und alkoh. Natriumäthylat (LAN., LAWS, *Soc.* **85**, 1696). Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (LAN., *Soc.* **81**, 593). Durch eintägiges Stehenlassen von salzsaurem Benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 271) mit Anilin und Behandeln des Produktes mit Äther (LOSSEN, KOBBERT, *A.* **265**, 138). — Öl. Kp_{12}: 176° (LAN., *Soc.* **79**, 698). — Das salzsaure Salz, erhalten durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Lösung der Base in Äther oder Petroläther, wird beim Erwärmen in Benzanilid und Äthylchlorid zerlegt (Lo., K.). N-Phenyl-benziminoäthyläther wird durch verd. Mineralsäuren in Anilin und Benzoesäureäthylester gespalten (LAN., *Soc.* **79**, 698; **81**, 593). PCl_5 erzeugt N-Phenyl-benzimidchlorid und Äthylchlorid (Lo., K.). Beim Erhitzen mit Anisoylchlorid auf 110—120° entsteht Benzoyl-anisoyl-anilin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 36). Beim Erhitzen mit Chlorameisensäure-äthylester im Druckrohr auf 120—140° resultiert Phenylbenzoylurethan (WH., J.).

N-Phenyl-benziminopropyläther, Isobenzanilid-O-propyläther $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Natrium in Propylalkohol (LANDER, *Soc.* **81**, 596). — Flüssig. Kp_{11}: 177—179°; Kp_{13}: 180—182°.

N-Phenyl-benziminophenyläther, Isobenzanilid-O-phenyläther $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Phenolnatrium, verteilt in Äther (HANTZSCH, *B.* **26**, 927). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Benzoesäure-phenylimid-chlorid, N-Phenyl-benzimidchlorid $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzanilid und PCl_5 bei gelindem Erwärmen (WALLACH, *A.* **184**, 79; vgl. GERHARDT, *A.* **108**, 217; MARQUIS, *C. r.* **142**, 713 Anm.). Bei $^1/_2$—$^3/_4$-stdg. Erhitzen von N-Methyl-benzanilid (S. 269) mit PCl_5 auf 150—160° (v. BRAUN, *B.* **37**, 2815). Beim Behandeln von Benzophenonoxim mit PCl_5 (BECKMANN, *B.* **19**, 989). — Blätter (aus Petroläther). F: 39—40°; siedet unzersetzt bei 310° (WA.). Kp_{10}: 182—184° (LEY, *B.* **34**, 2624); Kp_{31}: 202° (MA.). — Gibt mit Magnesium in Benzol + Essigester oder Äther + Essigester in Gegenwart von Jod ein Reaktionsprodukt, das bei der Zersetzung mit Wasser Benzalanilin liefert (STAUDINGER, *B.* **41**, 2218). Reagiert mit trocknem HI unter Bildung von Benzanilidchlorojodid (LANDER, LAWS, *Soc.* **85**, 1695). Gibt beim Einleiten von H_2S in die benzolische Lösung Thiobenzanilid (LEO, *B.* **10**, 2133). Bei der Einw. von NH_3 in Petroläther entsteht N-Phenyl-benzamidin (LOSSEN, KOBBERT, *A.* **265**, 138). Mit überschüssigem Hydroxylamin in alkoh.-äther. Lösung entsteht Benzanilidoxim (LEY, *B.* **31**, 241). Liefert mit Natriumazid in Diisoamyläther Diphenyltetrazol der Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{———} N \cdot C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad | \\ N\text{—}N\text{=}N \end{array}$$

(Syst. No. 4022) (SCHROETER, *B.* **42**, 3360). Zerfällt bei Einw. von Wasser oder Alkohol in Benzanilid und HCl (WA.). Durch Einw. von Natriumäthylat in Alkohol entsteht als Hauptprodukt N-Phenyl-benziminoäthyläther neben N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-benzamidin (LANDER, *Soc.* **81**, 593). Liefert mit α-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) in alkoh.-äther. Lösung O-Benzyl-benzanilidoxim (LEY, *B.* **31**, 242). Bei Einw. von Phenolnatrium in Äther erhält man N-Phenyl-benziminophenyläther (HANTZSCH, *B.* **26**, 927; vgl. WALLACH, LELLMANN, *B.* **13**, 510). Liefert mit Silberacetat Acetylbenzoylanilin $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 34). Gibt mit 2 Mol.-Gew. Benzamidin N-Phenyl-N'-[α-imino-benzyl]-benzamidin (S. 266) (LEY, MÜLLER, *B.* **40**, 2958). Gibt mit Natriummalonsäure-ester [α-Phenylimino-benzyl]-malonsäurediäthylester (Syst. No. 1654) und Bis-[α-phenylimino-benzyl]-malonsäurediäthylester (Syst. No. 1655) (JUST, *B.* **18**, 2624; D.R.P. 33497; *Frdl.* 1, 200). Liefert beim Erwärmen mit Kaliumäthylxanthogenat in Benzol N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_6H_5 \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot OC_2H_5$ (Syst. No. 1639) (TSCHUGAJEW, Ж. **38**, 1049 Anm. 3; *B.* **35**, 2470; vgl. JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 177). Gibt bei der Einw. von Anilin N.N'-Diphenyl-benzamidin (GERHARDT, *A.* **108**, 219; WALLACH, *A.* **184**, 83). Liefert mit β-Benzyl-hydroxylamin (Syst. No. 1934) in alkoh.-äther. Lösung N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin (Syst. No. 1934) (LEY, *B.* **31**, 243; **34**, 2624). Wird durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid und Verseifen des Reaktionsproduktes in Benzophenon, durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid und Verseifen des Reaktionsproduktes in Desoxybenzoin übergeführt (MA.).

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-benzamidin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Dimethylamin (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2372). Aus N.N-Dimethyl-benzamidchlorid (Bd. IX, S. 270) und Anilin in Chloroform (v. BRAUN, *B.* **37**, 2680). — Prismen (aus Ligroin). F: 72° (v. B.), 73—74° (v. P.). — $C_{15}H_{16}N_2 + HI$. Prismen. F: 196° (v. P.). — Pikrat. F: 126° (v. P.; v. B.).

N.N-Diäthyl-N'-phenyl-benzamidin $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Diäthylamin (v. BRAUN, *B.* **37**, 2682). Man verwandelt Diäthylbenzamid (Bd. IX, S. 202) durch PCl_5 in das Dichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ und behandelt dieses mit Anilin (v. B.). — Gelbes, fast geruchloses Öl. Kp_{10}: 188—189°. — Pikrat $C_{17}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 114°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — $2C_{17}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Wasser). F: 206°; schwer löslich in kaltem Wasser.

N.N'-Diphenyl-benzamidin $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf das N-Phenyl-benzimidchlorid (GERHARDT, *A.* **108**, 219; WALLACH, *A.* **184**, 83). Beim Vermischen von 3 Mol.-Gew. Benzanilid mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin und 1 Mol.-Gew. PCl_3 (A. W. HOFMANN, *Z.* **1866**, 165). Beim Erhitzen von Benzanilid mit Phenylisocyanat im Druckrohr auf 180—200° (KÜHN, *B.* **16**, 1476). Aus Benzanilidchlorojodid und Anilin in Benzol (LANDER, LAWS, *Soc.* **85**, 1696). Durch Kochen von salzsaurem Benziminoäthyläther mit Anilin, neben N-Phenyl-benzamidin (LOSSEN, KOBBERT, *A.* **265**, 155). Beim Erhitzen von N-Phenyl-benzamidin mit salzsaurem Anilin auf 250° (BERNTHSEN, *A.* **184**, 355). Aus Carbanilid und Benzoylchlorid beim Erhitzen (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 190). Aus Carbodiphenylimid in Benzol und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4297). Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin im Druckrohr auf 220° bis 240°, neben N-Phenyl-benzamidin (BE., *A.* **184**, 349). Beim Erhitzen von Thiobenzamid mit salzsaurem Anilin, neben N-Phenyl-benzamidin (BE., *A.* **184**, 348). Durch Kochen von in Aceton gelöstem [4-Diäthylamino-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1773) mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Anilin (SACHS, BRY, *B.* **34**, 122). Bei Einw. einer Kaliumnitritlösung auf eine Lösung von N-Amino-N.N'-diphenyl-benzamidin $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2013) in konz. Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 582). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid (Bd. V, S. 300) (LIMPRICHT, *A.* **135**, 82; DOEBNER, *B.* **15**, 233; *A.* **217**, 241). — Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus Alkohol). F: 144° (WA., *A.* **184**, 83; BU., HO.), 145° (WH., J.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (LIMPRICHT, *A.* **135**, 83). — Zerfällt bei längerem Kochen mit wäßr. Alkohol in Anilin und Benzanilid (WA., *A.* **184**, 85). Mit konz. Salzsäure erfolgt bei 150° Spaltung in Benzoesäure und Anilin (DOEBNER, *B.* **15**, 234). Verbindet sich nicht mit salpetriger Säure; wird auch von dieser Säure nicht angegriffen (LOSSEN, KOBBERT, *A.* **265**, 155). Wird beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 160—165° in Thiobenzanilid (S. 269) und Anilin gespalten (BE., *A.* **192**, 34). Beim Erhitzen mit CS_2 im Druckrohr auf 130—140° entstehen Thiobenzanilid und Phenylsenföl (BE., *A.* **192**, 34). — $C_{19}H_{16}N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 286° (S., BRY). Schwer löslich in kaltem Wasser (BE., *A.* **184**, 352), löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (LIMPRICHT). — Pikrat $C_{19}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (DOEBNER, *B.* **15**, 233). — $2C_{19}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (BE., *A.* **184**, 353). Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser) (DOEBNER, *B.* **15**, 233). F: 212° (DAINS).

N.N.N'-Triphenyl-benzamidin $C_{25}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Man verwandelt Benzoesäure-diphenylamid durch PCl_5 in das Dichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot N(C_6H_5)_2$ und behandelt dieses mit Anilin (v. BRAUN, *B.* **37**, 2683). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 170°. Schwache Base.

[4-Brom-benzoesäure]-phenylimid-chlorid, N-Phenyl-4-brom-benzimidchlorid $C_{13}H_9NClBr = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf [4-Brom-benzoesäure]-anilid bei 150—160° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 34). — Nadeln. F: 78°. Kp_{12}: 205—207°. Leicht löslich in Benzol und Ligroin. Wird durch Wasser sehr leicht in [4-Brom-benzoesäure]-anilid zurückverwandelt.

N-Phenyl-3-nitro-benziminoäthyläther, [Iso-(3-nitro-benzoesäure)-anilid]-O-äthyläther $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus salzsaurem 3-Nitrobenziminoäthyläther (Bd. IX, S. 385) und Anilin, neben N-Phenyl-3-nitro-benzamidin (LOSSEN, NEUBERT, *A.* **265**, 151). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 55—56°. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° entstehen Anilin und 3-Nitro-benzonitril.

N.N'-Diphenyl-4-nitro-benzamidin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzoesäure mit 6 Mol.-Gew. Anilin und 2 Mol.-Gew. PCl_3 auf 180—190°, neben Farbstoffen (WEITH, *B.* **12**, 103). Durch Kochen von [4-Diäthylamino-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-[4-nitro-phenyl] mit salzsaurem Anilin in Alkohol (SACHS, BRY, *B.* **34**, 123). — Amorph. Leicht löslich (S., B.). — $C_{19}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Fleischfarbener Niederschlag (aus Alkohol + konz. Salzsäure). F: 293° (S., B.).

Dibenzoylanilin, N-Phenyl-dibenzamid $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Benzanilid und Benzoylchlorid auf 160—180° bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung wird ein schwer trennbares Gemisch von Dibenzoylanilin und Benzanilid erhalten, in dem ersteres vorherrscht (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 630; vgl. GERHARDT, *A. ch.* [3] **46**, 137; STEINER, *A.* **178**, 236; HIGGIN, *Soc.* **41**, 132). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzanilid und Benzoylchlorid auf 200—210° unter Rückfluß (KAY, *B.* **26**, 2855). Beim Erhitzen von 8,5 g Benzanilid mit 9 g Benzolsulfochlorid auf 180°, neben anderen Produkten (KNIGHT, *Am.* **16**, 153). Beim Erhitzen von 12 g Benzolsulfonsäureanilid und 8 g Benzoylchlorid auf 180°, neben anderen Produkten (KNIGHT, *A.* **16**, 153). Beim Erhitzen von 14 g Phenylsenföl und 27 g Benzoesäureanhydrid auf 230° (KAY, *B.* **26**, 2852). — *Darst.* Durch Erhitzen von 10 g Benzanilid, 10 g Benzoylchlorid und 25 g Pyridin im Wasserbade (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 630). — Krystalle (aus Benzol), Prismen (aus Alkohol). F: 160—161° (KAY), 163—164° (korr.) (FREUNDLER). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (FREUNDLER). — Das durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Anilin entstehende Dibenzoylanilin wird durch Erhitzen auf 220—230°, zweckmäßig unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ in 2- und 4-Benzamino-benzophenon umgelagert (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 394).

N-Phenyl-N-benzoyl-benzamidin $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* N-Phenyl-benzamidin wird in eiskaltem trocknem Äther mit Benzoylchlorid behandelt (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 793). — Krystallinische Masse. F: 95° bis 97°. Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol und beim Erwärmen in N-Phenyl-N'-benzoyl-benzamidin (S. 265) über. Wird durch alkoh. Salzsäure nahezu quantitativ in Benzanilid und Benzamid gespalten.

N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-benzamidin $C_{26}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-benzamidin (S. 273) und Benzoylchlorid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 36). Entsteht als Nebenprodukt bei der Bildung des N-Phenyl-benzimino-äthyläthers bezw. -methyläthers aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Natriumäthylat bezw. Natriummethylat (LANDER, *Soc.* **81**, 594). Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf anissaures Silber (WH., J.). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 170—172° (L.), 171° (WH., J.). Wird durch heiße, mäßig verd. Schwefelsäure in Benzoesäure und N.N'-Diphenyl-benzamidin gespalten (L.).

Benzoyl-[4-brom-benzoyl]-anilin $C_{20}H_{14}O_2NBr = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf 4-Brom-benzoesaures Silber oder durch Einw. von N-Phenyl-4-brom-benzimidchlorid auf benzoesaures Silber (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 33). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol. Wird beim Erwärmen mit alkoh. Alkali in [4-Brom-benzoesäure]-anilid, Benzanilid, Benzoesäure und 4-Brom-benzoesäure gespalten.

Benzoyl-[3-nitro-benzoyl]-anilin $C_{20}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf 3-Nitro-benzoesaures Silber (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 37). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 139°. Gibt beim Erwärmen mit Alkali Benzanilid.

N-Benzoyl-thiobenzanilid $C_{20}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot C_6H_5$ oder **S-Benzoyl-isothiobenzanilid** $C_{20}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf Kaliumthiobenzoat in Benzol (JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 180). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumthiobenzanilid (J., *Am. Soc.* **26**, 181). Bei $^1/_4$-stdg. Schütteln von 10 g Thiobenzanilid in 100 ccm 10%iger Kalilauge mit 4 g Benzoylchlorid (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15 II**, 382; *G.* **37 I**, 207). — Rubinrote Krystalle (aus Alkohol). F: 108° (C.), 108—109° (J.). Leicht verseifbar zum Thiobenzanilid (J.; C.).

[α-Phenylimino-benzyl]-thiobenzoyl-anilin $C_{26}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$ oder **Bis-[α-phenylimino-benzyl]-sulfid** $C_{26}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot S \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf Natriumthiobenzanilid in Benzol (JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 182). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 202—204°.

N-[4-Brom-benzoyl]-thiobenzanilid $C_{20}H_{14}ONBrS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4Br) \cdot CS \cdot C_6H_5$ oder **S-[4-Brom-benzoyl]-isothiobenzanilid** $C_{20}H_{14}ONBrS = C_6H_5 \cdot N:C(C_6B_5) \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf Kalium-4-brom-thiobenzoat in Benzol (JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 181). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 120—121°.

N-Phenyl-N-benzoyl-[4-brom-thiobenzamid] $C_{20}H_{14}ONBrS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot C_6H_4Br$ oder **N-Phenyl-S-benzoyl-[4-brom-isothiobenzamid]** $C_{20}H_{14}ONBrS = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_4Br) \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von N-Phenyl-4-brom-benzimidchlorid auf Kaliumthiobenzoat in Benzol-Lösung, neben [4-Brom-thiobenzoesäure]-anilid (JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 181). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 133—134°.

Phenylessigsäure-anilid, Phenacetanilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäure und Anilin beim Kochen (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1225; BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 125). Beim Erhitzen von Phenylacetamid (Bd. IX, S. 437) mit Anilin auf 150° (PURGOTTI, *G.* **20**, 177; REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3307). Aus Phenylthioessigsäure (Bd. IX, S. 460) und Phenylsenföl beim Erhitzen auf 100° (JOHNSON, *Am. Soc.* **26**, 1457). Aus Phenylchloressigsäureanilid (s. u.) mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung (B., W., *A.* **279**, 125). Aus Desoxybenzoinoxim (Bd. VII, S. 435) und PCl_5 in äther. Lösung in üblicher Weise (GÜNTHER, *A.* **252**, 68). Aus Desoxybenzoinoxim in Pyridin mit Benzolsulfochlorid (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4307). — Prismen (aus Alkohol). F: 116—117° (R., M.), 117° (A. W. H.), 117—118° (J.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). Unlöslich in Kalilauge und in konz. Schwefelsäure (G.). — Geht durch Behandlung mit P_2S_5 in Phenylthioessigsäure-anilid über (R., M.).

N-Phenyl-phenacetamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 220—240° und Fällen der wäßr. Auszüge mit Ammoniak (BERNTHSEN, *A.* **184**, 345). Beim Eintragen von Natrium in eine Benzollösung von Benzylcyanid und Anilin unter Kühlung (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 127). Durch Erhitzen von Phenylthioacetamid (Bd. IX, S. 460) mit salzsaurem Anilin (B., *A.* **184**, 342). Durch Versetzen eines in Alkohol gelösten Gemenges von Phenylthioacetamid und Anilin mit Jod, neben anderen Produkten (B., *A.* **184**, 345). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert bei sehr vorsichtigem Erhitzen größtenteils unzersetzt in langen Nadeln (B.). F: 139° (L.). Sehr wenig löslich in Wasser, außerordentlich leicht in Alkohol und Äther (B.). Zersetzt sich beim Kochen mit wäßr. Alkohol in Anilin und Phenylacetamid (Bd. IX, S. 437) (B.). — Die Salze krystallisieren meist schwer; das salzsaure Salz scheidet sich ölig ab und erstarrt nach längerem Stehen im Exsiccator zu einem Harz; das Nitrat krystallisiert, das Acetat ist flüssig, das Oxalat bildet krystallinische Krusten (B.).

[2-Chlor-phenylessigsäure]-anilid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von 2-Chlor-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 447) und Anilin $^1/_2$ Stde. am Steigrohr auf 180—190° (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 558). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138,5°. Unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-2-chlor-phenacetamidin $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzylcyanid (Bd. IX, S. 448) und Anilin (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 555). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°.

[4-Chlor-phenylessigsäure]-anilid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-phenylessigsäure und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Anilin $^1/_2$ Stde. auf 180° bis 190° (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 562). — Blättchen (aus Alkohol). F: 164,5°.

N-Phenyl-4-chlor-phenacetamidin $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzylcyanid und salzsaurem Anilin bei 180° (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] **79**, 478). Man erhitzt 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-benzylcyanid und 1 Mol.-Gew. Anilin in trocknem Benzol mit 2 At.-Gew. Natriumstaub auf dem Wasserbade (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 482). Man erwärmt 4-Chlor-phenacetamid mit PCl_5 auf dem Wasserbad und erhitzt das dabei erhaltene Imidchlorid in Benzol mit Anilin (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 481). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 153—154°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 213—214°. — Sulfat. Nadeln. F: 185°. — $2C_{14}H_{13}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. F: 185° (Zers.).

Phenylchloressigsäure-anilid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mandelsäureanilid und PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 124). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 151,5—152°.

[2-Nitro-phenylessigsäure]-anilid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* 2-Nitro-phenylessigsäure wird durch PCl_5 in das Chlorid übergeführt und dieses in Äther mit Anilin umgesetzt (KÖNIG, REISSERT, *B.* **32**, 792). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol, sehr leicht in Aceton, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$ Oxindol neben sehr wenig 2-Amino-phenylessigsäureanilid.

[2.4-Dinitro-phenylessigsäure]-anilid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäuremethylester und Anilin bei Siedetemperatur (BORSCHE, *B.* **42**, 1315). Durch Kochen von α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester mit Anilin in Alkohol oder Äther (B., *B.* **42**, 604). — Blättchen (aus Alkohol). F: 181° (B., *B.* **42**, 604).

Phenylthioessigsäure-anilid, Phenylthioacetanilid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäureanilid in siedendem Toluol durch P_2S_5 (REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3307). Man behandelt das aus Benzylmagnesiumbromid und Phenylsenföl in Äther entstehende Additionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 875). — Hellgelbe Nadeln (aus 73%iger Essigsäure). F: 87° (S., L.), 88° (R., M.). Leicht löslich in

den üblichen Solvenzien (S., L.; R., M.), fast unlöslich in Ligroin (R., M.); löslich in kalten Alkalien (S., L.; R., M.).

Phenylessigsäure-diphenylamid, Phenacetyl-diphenylamin $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid und Diphenylamin in Äther (HAUSKNECHT, *B.* **22**, 324). — Nädelchen (aus Äther). F: 72°.

N-Phenyl-N-benzoyl-phenacetamidin $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N-Phenyl-phenacetamidin in trocknem Äther (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 795). — Platten (aus Alkohol). F: 110—111°. Gibt bei der Spaltung mit Salzsäure Benzanilid.

N-Phenyl-N.N'-dibenzoyl-phenacetamidin $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* 4,4 g N-Phenyl-phenacetamidin, 1,6 g Pyridin und 2,9 g Benzoylchlorid (vermischt mit Äther) werden in Chloroform gemischt (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 796). — Prismen (aus Alkohol). F: 175°. Gibt bei der Behandlung mit Salzsäure Benzanilid, Phenacetamid und Benzoesäure.

N.N'-Diphenyl-phenacetamidin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylacetiminoäthyläther mit 3 Mol.-Gew. Anilin und absol. Alkohol (LUCKENBACH, *B.* **17**, 1427). Aus Carbodiphenylimid in Benzol mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4297). — Flache Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 107—108°; leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser (L.). — $2 C_{20}H_{18}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$. Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (L.).

N.N'-Diphenyl-4-chlor-phenacetamidin $C_{20}H_{17}N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus salzsaurem 4-Chlor-phenacetiminoäthyläther mit trocknem Anilin bei 35° (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] **78**, 480). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 97—98°.

o-Toluylsäure-anilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus syn-Phenyl-o-tolyl-ketoxim (Bd. VII, S. 440) durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4047). — F: 125°.

N-Phenyl-o-tolamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von o-Toluylsäurenitril (Bd. IX, S. 466) mit Anilin und Natrium (+ wasserfreien Äther) (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 128). — Krystalle (aus Benzol). F: 121—123°. Schwer löslich in Benzol, wenig in heißem Ligroin.

p-Toluylsäure-anilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluylsäurechlorid (Bd. IX, S. 486) auf mit viel Äther verd. Anilin (FISCHLI, *B.* **12**, 616). Aus Phenylisocyanat und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 306). Aus syn-Phenyl-p-tolyl-ketoxim (Bd. VII, S. 441) durch Einw. von konz. Schwefelsäure oder von einem mit HCl gesättigten Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid (WEGERHOFF, *A.* **252**, 12) sowie durch Einw. von PCl_5 und Zersetzung des Produktes mit wäßr. Alkohol oder mit Wasser (W.; HANTZSCH, *B.* **24**, 58). Aus anti-Phenyl-p-tolyl-ketoxim mit PCl_5 und dann mit Wasser, neben vorwiegend Benzoesäure-p-toluidid (H.). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 139° (F.), 140—141° (BRÜCKNER, *A.* **205**, 132), 144—145° (H.), 145° (L.). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig; wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Terephthalsäure oxydiert (B.).

N-Phenyl-p-tolamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem N-Phenyl-o-tolamidin (s. o.). — Krystalle (aus Benzol). F: 149°; schwer löslich in Benzol, wenig in heißem Ligroin, leicht in Alkohol (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 129).

N-Phenyl-N'-benzoyl-p-tolamidin $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N-Phenyl-p-tolamidin in trocknem Äther (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 796). — Krusten farbloser Prismen (aus Alkohol). F: 126°. — Beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure entsteht N-Benzoyl-p-toluylsäureamid (Bd. IX, S. 487).

Thio-p-toluylsäure-anilid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 5 g Phenylsenföl mit 10 g Toluol und 10 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3527; G., *J. pr.* [2] **59**, 575). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

p-Toluylsäure-methylanilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylphenylcarbamidsäurechlorid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCl$ (Syst. No. 1639), Toluol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BENZ, *B.* **24**, 2114). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *B.* **24**, 2114; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 167). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (L., B.).

p-Toluylsäure-diphenylamid, p-Toluyl-diphenylamin $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in eine warme Lösung von Diphenylcarbamidsäurechlorid $(C_6H_5)_2N \cdot COCl$ (Syst. No. 1639) in Toluol (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2118). — Prismen (aus Alkohol). F: 153—155°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwer in heißem Äther, fast unlöslich in Petroläther.

N-Phenyl-N.N'-diacetyl-p-tolamidin $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-p-tolamidin (S. 276) und siedendem Essigsäureanhydrid (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 129). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121—122°.

Benzoyl-p-toluyl-anilin $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylsäureanilid und Benzoylchlorid in der Hitze in Gegenwart von Pyridin (FREUNDLER, *C. r.* **137**, 712; *Bl.* [3] **31**, 623). Aus Benzanilid und p-Toluylsäurechlorid in analoger Weise (F.). — F: 159—160°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

N.N'-Diphenyl-p-tolamidin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 3 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Toliminoäthyläther (Bd. IX, S. 488) (GLOCK, *B.* **21**, 2656; PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 187). — Blättchen (aus Benzol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-anilid[1]**, Pseudophenylessigsäure-anilid** $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_7H_7$. *B.* Durch Überführen der Pseudophenylessigsäure (Bd. IX, S. 507) mit PCl_5 in das (ölige) Chlorid und Eintropfen des letzteren in Anilin (BRAREN, BUCHNER, *B.* **34**, 993). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune, dann violette, schließlich unrein blaue Färbung.

Hydrozimtsäure-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrozimtsäure und Anilin beim Erhitzen (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4633 Anm. 2). Beim Erhitzen von Benzylmalonsäuremonoanilid zum Schmelzen (D., H., ST.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 97°.

α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-anilid $C_{15}H_{13}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt Zimtsäuredibromid (Bd. IX, S. 518) mit PCl_5 und läßt auf das entstandene Chlorid Anilin einwirken (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3**, 83). — F: 174°. Schwer löslich in Alkohol.

[4-Äthyl-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus syn-Phenyl-[4-äthyl-phenyl]-ketoxim (Bd. VII, S. 449) in Äther durch Behandlung mit PCl_5 und nachherigem Zusatz von Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4031). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[2.4-Dimethyl-benzoesäure]-anilid, asymm-m-Xylylsäure-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 532) auf Anilin (ADOR, MEIER, *B.* **12**, 1971). Aus m-Xylol und Phenylisocyanat in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 307). Durch Einw. von PCl_5 auf syn-Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-ketoxim (Bd. VII, S. 450) in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4049). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138,5° (A., M.), 141° (L.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol (A., M.).

[2.4-Dimethyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Phenylsenföl und $AlCl_3$ aus m-Xylol (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 576). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 106,5—107,5°.

[2.4-Dimethyl-benzoesäure]-methylanilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylphenylcarbamidsäurechlorid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCl$ (Syst. No. 1639), m-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BENZ, *B.* **24**, 2114). — Krystalle (aus Ligroin). F: 54°.

[2.4-Dimethyl-benzoesäure]-diphenylamid $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid $(C_6H_5)_2N \cdot COCl$ (Syst. No. 1639), m-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2120). — Krystalle. Monoklin (LEPPLA, *B.* **20**, 2120). F: 141—142°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und kaltem Chloroform, schwer in heißem Äther, kaum in heißem Petroläther.

[2.5-Dimethyl-benzoesäure]-anilid, p-Xylylsäure-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylol und Phenylisocyanat in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 308). — Nadeln. F: 140°.

[2.5-Dimethyl-benzoesäure]-methylanilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylphenylcarbamidsäurechlorid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCl$ (Syst. No. 1639), p-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BENZ, *B.* **24**, 2116). — Rosafarbige Blättchen (aus Äther). F: 74°.

[1]) Bezifferung von „Norcarau" s. Bd. V, S. 70.

[3.4-Dimethyl-benzoesäure]-anilid, asymm.-o-Xylylsäure-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Xylol und Phenylisocyanat in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Äther.

[3.4-Dimethyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Xylol, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **56**, 576). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 106—107°.

[3.4-Dimethyl-benzoesäure]-methylanilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylphenylcarbamidsäurechlorid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCl$ (Syst. No. 1639), o-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BENZ, *B.* **24**, 2115). — Krystalle (aus Ligroin). Triklin (JENSSEN, *B.* **24**, 2115; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 168). F: 78° (L., B.).

[3.4-Dimethyl-benzoesäure]-diphenylamid $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid (Syst. No. 1639), o-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2119). — Prismen. F: 134—136°. Leicht löslich in heißem Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in heißem Äther und Petroläther.

β-Phenyl-buttersäure-anilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — Anilinsalz der β-Phenyl-buttersäure durch Erhitzen im evakuierten Rohr auf ca. 230—250° (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 657 Anm. 1; *C.* **1908** II, 1100). — F: 136—137°.

[Methyl-benzyl-essigsäure]-methylanilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-benzyl-acetylchlorid (Bd. IX, S. 542) und Methylanilin in Äther (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **65**, 445). — Durchsichtige Prismen (aus Petroläther). F: 54—55°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[2-Propyl-benzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 108—109°; löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol (GOTTLIEB, *B.* **32**, 962).

[4-Propyl-benzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus syn-Phenyl-[4-propyl-phenyl]-ketoxim (Bd. VII, S. 456) durch Behandeln mit PCl_5 und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4034). — Flache Prismen (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[4-Isopropyl-benzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin und Cuminoylchlorid (Bd. IX, S. 547) (CAHOURS, *A.* **70**, 46). Aus syn-Phenyl-[4-isopropyl-phenyl]-ketoxim (Bd. VII, S. 456) durch Behandlung mit PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4037). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol (S.).

[2.4.6-Trimethyl-benzoesäure]-anilid, β-Isodurylsäure-anilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesitylen und Phenylisocyanat in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 308). — Nadeln. F: 165°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther.

[3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoesäure]-anilid $C_{16}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. Nadeln. F: 300—310°; leicht löslich in Alkohol (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* **34**, 1828).

[2.4.5-Trimethyl-benzoesäure]-anilid, Durylsäureanilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumol (Bd. V, S. 400) und Phenylisocyanat in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 309). — Nadeln. F: 178°.

δ-Phenyl-n-valeriansäure-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — Anilinsalz der δ-Phenyl-n-valeriansäure durch Erhitzen im evakuierten Rohr auf ca. 230—250° (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 657 Anm. 1, 660; *C.* **1908** II, 1100). — F: 85—86°.

γ-Phenyl-isovaleriansäure-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Phenyl-isovalerylchlorid (Bd. IX, S. 558) in Äther und Anilin (ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 305). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (JANDER, *A.* **261**, 305). F: 101° bis 102° (A., B.).

[Äthyl-benzyl-essigsäure]-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3,67 g Anilin in 50 ccm Äther bei Zusatz von 3,1 g Äthyl-benzyl-acetylchlorid (Bd. IX, S. 558) in 20 ccm Äther unter Kühlung (ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 307; MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 339). — Nädelchen oder Prismen (aus Petroläther), Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JANDER, *A.* **261**, 307; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 266). F: 88—89° (A., B.); erweicht bei 88°, schmilzt bei 90°; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, CS_2 und absol. Alkohol, schwer in siedendem Ligroin (M.).

[Isopropyl - phenyl - essigsäure] - anilid, α - Phenyl - isovaleriansäure - anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — Anilinsalz der Isopropyl-phenyl-essigsäure (Bd. IX, S. 559) durch Erhitzen im evakuierten Rohr auf ca. 230—250° (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* 5, 657 Anm. 1, 659; *C.* **1908** II, 1100). — F: 121°.

[4-Isopropyl-phenylessigsäure]-anilid, p-Homocuminsäure-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des (nicht rein isolierten) Chlorids der 4-Isopropyl-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 561) mit einem Überschuß von Anilin (FILETI, BASSO, *G.* **21** I, 56). — Tafeln (aus Petroläther). F: 104°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich.

Zimtsäure-anilid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und Cinnamoylchlorid (Bd. IX, S. 587) (CAHOURS, *A.* **70**, 43) in Gegenwart von verd. Kalilauge (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3**, 81). Aus Anilin und (etwas Essigsäurezimtsäureanhydrid enthaltendem) Zimtsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* **34**, 186). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Zimtsäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgI$ (S. 115) in Äther (BODROUX, *Bl.* [3] **33**, 832). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 150° (A.), 151° (E., Z.). — Liefert bei der Einw. von Natriummalonsäure-diäthylester als Hauptprodukt die Verbindung $C_6H_5 \cdot HC{<}{CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \atop CH_2 \text{———————} CO}{>}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3367) (HERRMANN, VORLÄNDER, *C.* **1899** I, 730).

α-**Chlor-zimtsäure-anilid** $C_{15}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der α-Chlor-zimtsäure (Bd. IX, S. 596) und Anilin (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—116,5°.

Allo-α-chlor-zimtsäure-anilid $C_{15}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man setzt Allo-α-chlor-zimtsäure mit PCl_5 in Chloroform um und läßt auf das (nicht rein isolierte) Chlorid Anilin einwirken (S., J., *Soc.* **89**, 114). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138—139°.

α-**Brom-zimtsäure-anilid** $C_{15}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der α-Brom-zimtsäure (Bd. IX, S. 600) und Anilin (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* **20**, 1387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80°.

Zimtsäure-äthylanilid $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Äthylanilin auf Cinnamoylchlorid (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 31). — Prismen (aus Ligroin). F: 74°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, schwer in heißem Ligroin. Die Reaktion mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ führt zu β.β-Diphenyl-propionsäure-äthylanilid (S. 281).

Zimtsäure-diphenylamid, Cinnamoyl-diphenylamin $C_{21}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamoylchlorid und Diphenylamin (BERNTHSEN, *B.* **20**, 1554). Durch Erhitzen von Zimtsäure, Diphenylcarbamidsäurechlorid (Syst. No. 1639) und Pyridin auf 100° (HERZOG, HANCU, *B.* **41**, 637). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (B.), 154° (HERRMANN, VORLÄNDER, *C.* **1899** I, 730), 156—157° (HERZOG, HA.). Addiert Natriummalonester (HERRM., V.).

γ-**Phenyl-vinylessigsäure-anilid, β-Benzal-propionsäure-anilid** $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der β-Benzal-propionsäure (Bd. IX, S. 613) und Anilin in Benzol-Lösung (FICHTER, PFISTER, *B.* **37**, 2001). — Krystallschuppen (aus Petroläther-Benzol). F: 89—90°.

Anilid der niedrigerschmelzenden β-Methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 614) $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dypnonoxim vom Schmelzpunkt 134° (Bd. VII, S. 489) durch Behandlung mit PCl_5 in absol. Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (HENRICH, WIRTH, *B.* **37**, 732; *M.* **25**, 440). Aus der niedrigschmelzenden β-Methyl-zimtsäure durch Überführung in das Anilid (TIFFENEAU, *C. r.* **138**, 987). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 121° (H., W.; T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Gasolin und CS_2 (H., W.).

Hydrinden-carbonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Hydrinden-carbonsäure-(2)-chlorid (Bd. IX, S. 620) und Anilin (PERKIN, RÉVAY, *B.* **29**, 2253; *Soc.* **95**, 236). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 182°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anilid der α-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 104° (Bd. IX, S. 623) $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5):CH \cdot C_6H_5$. Nädelchen (aus etwas verd. Alkohol). F: 128—129° (FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 337).

α-**Benzyl-crotonsäure-anilid** $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5):CH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der α-Benzyl-crotonsäure (Bd. IX, S. 623) und Anilin in Gegenwart von

10%iger Natronlauge (FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 336). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 90—91°.

α.α-Dimethyl-β-phenyl-vinylessigsäure-anilid $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5):CH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der α.α-Dimethyl-β-phenyl-vinylessigsäure (Bd. IX, S. 629) und Anilin in äther. Lösung (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 359). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Äther.

α.α-Dimethyl-γ-benzyl-vinylessigsäure-anilid $C_{19}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der α.α-Dimethyl-γ-benzyl-vinylessigsäure (Bd. IX, S. 630) und Anilin in Gegenwart von Äther (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 370). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 90°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Phenylpropiolsäure-anilid $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C:C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolylchlorid (Bd. IX, S. 635) und Anilin (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3538). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°.

α-Naphthoesäure-anilid, α-Naphthanilid $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthoylchlorid (Bd. IX, S. 648) und alkoh. Anilinlösung (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 42). Aus Naphthalin und Phenylisocyanat in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 310). — Krystalle. F: 160° (A. W. H.), 161° (L.). Leicht löslich in Alkohol (A. W. H.).

N-Phenyl-α-naphthamidin $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthonitril, Anilin und Natrium (+ Benzol) (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 130). — Krystalle (aus Äther). F: 128—130°.

N.N'-Diphenyl-α-naphthamidin $C_{23}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Behandeln eines Gemisches aus 3 Mol.-Gew. α-Naphthoesäure und 6 Mol.-Gew. Anilin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ (BÖSSNECK, *B.* **16**, 642). Aus Carbodiphenylimid in Benzol und α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4298). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183,5° (Bö.), 184° (BU., H.). — $C_{23}H_{18}N_2 + HCl$. Spießige Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 232° (BU., H.). Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt in Wasser.

β-Naphthoesäure-anilid, β-Naphthanilid $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus gleichen Gewichtsmengen β-Naphthoylchlorid (Bd. IX, S. 657) und Anilin in Benzol (VIETH, *A.* **180**, 323). Aus β-Naphthoesäure und überschüssigem Anilin durch mehrstündiges Erhitzen (V.). — Blättchen (aus Benzol). F: 170°. Sublimiert über 170°. Leicht löslich in Alkohol und in warmem Chloroform oder Benzol, schwerer in Äther.

N-Phenyl-β-naphthamidin $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthonitril, Anilin und Natrium (+ Benzol) (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 130). — Blättchen (aus Ligroin). F: 162—163°. Äußerst schwer löslich in warmem Ligroin.

N.N'-Diphenyl-[α-naphthyl-acetamidin] $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Behandeln eines Gemenges aus 3 Mol.-Gew. α-Naphthylessigsäure (Bd. IX, S. 666) und 6 Mol.-Gew. Anilin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ (BÖSSNECK, *B.* **16**, 642). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130,5°. Löslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Diphenyl-carbonsäure-(2)-anilid, [2-Phenyl-benzoesäure]-anilid $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen gleicher Gewichtsteile Diphenylcarbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 669) und Anilin auf 110—120° (GRAEBE, RATEANU, *A.* **279**, 265). — Prismen (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther.

Diphenyl-carbonsäure-(4)-anilid, [4-Phenyl-benzoesäure]-anilid $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyl und Phenylisocyanat in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 309). Bei zweitägigem Stehen einer mit HCl gesättigten Lösung von 4-Phenyl-benzophenon-oxim (Bd. VII, S. 521) in Eisessig (KOLLER, *M.* **12**, 504). — Nadeln. F: 212° (L.), 224° (K.). Unlöslich in Alkohol und Äther (K.).

Diphenylessigsäure-anilid $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von Anilin in die äther. Lösung des Diphenylacetylchlorids (Bd. IX, S. 674) (KLINGEMANN, *A.* **275**, 84). Aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) und Anilin in Äther (STAUDINGER, *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (K.; ST.).

Diphenylessigsäure-phenylimid-chlorid $C_{20}H_{16}NCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylessigsäure-anilid und PCl_5 (STAUDINGER, *B.* **41**, 2218 Anm. 3). — Krystalle (aus Petroläther). F: 94—95°.

β.β-Diphenyl-propionsäure-anilid $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — Anilinsalz der β.β-Diphenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 680) durch Erhitzen im evakuierten Rohr auf ca. 230—250° (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 657 Anm. 1, 662; *C.* **1908** II, 1100). Durch Einw. von PCl_5 auf β.β-Diphenyl-propiophenon-oxim (Bd. VII, S. 525) in absol.-äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (KOHLER, *Am.* **31**, 651). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167° (K.), 177—178° (E.).

β.β-Diphenyl-propionsäure-äthylanilid $C_{23}H_{23}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Zimtsäure-äthylanilid auf Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung der entstehenden Magnesiumverbindung durch Eiswasser (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 32). — Öl.

α-Brom-β.β-diphenyl-propionsäure-äthylanilid $C_{23}H_{22}ONBr = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die äther. Lösung der aus Zimtsäure-äthylanilid und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Magnesiumverbindung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 33). — Prismen (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Chloroform, siedendem Alkohol, schwer in Ligroin.

α-Methyl-β.β-diphenyl-propionsäure-anilid $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Anilinsalz der α-Methyl-β.β-diphenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 685) durch Erhitzen im evakuierten Rohr auf ca. 230—250° (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 657 Anm. 1, 665; *C.* **1908** II, 1100). — F: 181°.

α-Äthyl-β.β-diphenyl-propionsäure-anilid $C_{23}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — Anilinsalz der α-Äthyl-β.β-diphenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 687) durch Erhitzen im evakuierten Rohr auf ca. 230—250° (EIJKMAN, *Chemisch Weekblad* **5**, 657 Anm. 1, 665; *C.* **1908** II, 1100). — F: 211°.

Fluoren-carbonsäure-(9)-anilid[1]**, Diphenylenessigsäure-anilid** $C_{20}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}$. *B.* Aus der Lösung des Diphenylenketens (Bd. VII, S. 498) in Benzol oder Petroläther durch Anilin (STAUDINGER, *B.* **39**, 3065. — Nadeln (aus viel Xylol). F: 255°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid[1]**, Diphenylenchloressigsäure-anilid** $C_{20}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot ClC\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}$. *B.* Aus Diphenylenchloressigsäurechlorid (Bd. IX, S. 691) und Anilin (STAUDINGER, *B.* **39**, 3063). — Krystalle (aus Benzol). F: 177°.

Triphenylessigsäure-anilid $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Durch 3-stdg. Sieden von Triphenylacetylchlorid (Bd. IX, S. 713) in Anilin (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 446). — Krystalle (aus Eisessig). F: 173,5—174,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und kaltem Benzol, schwer löslich in heißem Benzol, leichter in heißem Eisessig.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-monoanilid, Phenyloxamidsäure, Oxanilsäure $C_8H_7O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man schmilzt Anilin mit überschüssiger Oxalsäure 8—10 Minuten bei starker Hitze (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 166; *A.* **68**, 18). Bei kurzem Kochen von Oxanilsäure-äthylester (KLINGER, *A.* **184**, 265) oder von Oxanilid (S. 284) (DYER, MIXTER, *Am.* **8**, 353) mit alkoh. Kali. Durch Verseifung von Oxanilsäurenitril durch wäßr. oder alkoh. Kali oder durch Natriumalkoholat (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **38**, 2982). Bei der Oxydation von Citraconanilsäure (S. 308) mit $KMnO_4$ (ANSCHÜTZ, *B.* **22**, 747). Aus Diphenylparabansäure-imid-(4) $OC\langle{N(C_6H_5)\cdot CO \atop N(C_6H_5)\cdot C:NH}$ (Syst. No. 3614) und verd. Alkalilauge (DIE., KÄ.). — *Darst.* Man erhitzt 20 g Anilin mit 25 g entwässerter Oxalsäure eine Stunde lang auf 130° bis 140°, löst das erkaltete Produkt in 300—400 Tln. kochendem Wasser und trägt je 50 g des beim Erkalten auskrystallisierenden Anilinsalzes (S. 282) allmählich in ein siedendes Gemisch aus 100 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 4 Vol. H_2O) und 400 ccm Wasser. Der erkalteten Lösung entzieht man die Oxanilsäure durch 200 ccm Äther (ASCHAN, *B.* **23**, 1820; vgl. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1237).

---

[1]) Bezifferung von „Fluoren" in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 625.

Nadeln (aus heißem Wasser), die nach KLINGER (*A.* **134**, 265) 1 Mol. H_2O enthalten, nach v. PECHMANN (*B.* **30**, 2794) wasserfrei sind. Wasserfreie Nadeln (aus Benzol) oder Schuppen (aus Äther). Die krystallwasserfreie Säure schmilzt bei 148—149° (v. P.), bei 149—150° (KL.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Äther (AN.), ziemlich in heißem Wasser, weniger in heißem Benzol (KL.), schwer in Ligroin (AN.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 863,1 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,21 \times 10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 287). Affinitätskonstante, gemessen durch Farbveränderung von Methylorange: VELEY, *Soc.* **91**, 164. — Oxanilsäure bleibt beim Schmelzen unverändert (T., BA.). Zerfällt beim Erhitzen auf 160° in CO, CO_2 und Anilin (ASCHAN, *B.* **23**, 1823 Anm.). LAURENT, GERHARDT beobachteten bei höherem Erhitzen von Oxanilsäure die Bildung von CO, CO_2, H_2O und Oxanilid. Zerfällt, in 80°igem Alkohol gelöst, bei der Einw. von salpetriger Säure in Phenol, Stickstoff und Oxalsäure (CLAUS, *Z.* **1868**, 158). Bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden entsteht Phenylglycin (Syst. No. 1646) (KINZLBERGER & Co., D.R.P. 163842; *C.* **1805** II, 1699). Gibt bei der Nitrierung sowohl mit Salpetersäure allein (ASCHAN, *B.* **18**, 2936) als auch in Gegenwart von Oxalsäure (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1587) 4-Nitro-oxanilsäure (Syst. No. 1671). Oxanilsäure bleibt beim Kochen mit Wasser (L., G.) oder bei längerem Erhitzen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol auf 100° (T., BA.) unverändert. Wird durch konz. Kalilauge, durch Salzsäure oder verd. Schwefelsäure in Anilin und Oxalsäure gespalten (L., G.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch $K_2Cr_2O_7$ intensiv blauviolett gefärbt (v. P.).

$NH_4C_8H_6O_3N + C_8H_7O_3N$. *B.* Aus einer Lösung des Salzes $NH_4C_8H_6O_3N$ durch Fällen mit Salzsäure (L., G.). In kaltem Wasser wenig lösliche Schuppen. — $NH_4C_8H_6O_3N$. Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser oder kaltem Alkohol, leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol (L., G.). — $NaC_8H_6O_3N + C_8H_7O_3N + 3H_2O$. Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (ASCH., *B.* **23**, 1821). — $KC_8H_6O_3N + C_8H_7O_3N$. In Alkohol und Wasser leicht löslich (T., BA.). — $KC_8H_6O_3N + C_8H_7O_3N + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (ASCH., *B.* **23**, 1821). — $Cu(C_8H_6O_3N)_2 + H_2O$. Flockig-krystallinischer Niederschlag (REISSERT, *B.* **21**, 1376). — $AgC_8H_6O_3N$ (R.; AN.; ASCH., *B.* **23**, 1821). Tafeln (aus siedendem Wasser) (L., G.). — $Ca(C_8H_6O_3N)_2$ (stark getrocknet). Nadeln oder Büschel (L., G.). — $Ba(C_8H_6O_3N)_2 + H_2O$ (R.; AN.). Schuppen (aus viel siedendem Wasser) (L., G.) oder Blättchen (KL.). — $Pb(C_8H_6O_3N)_2 + H_2O$. Tafeln (R.). — Saures Anilinsalz $C_6H_5 \cdot NH_2 + 2C_8H_7O_3N$. Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (L., G.). Gibt beim Schmelzen Oxanilid (T., BA.).

Oxalsäure-methylester-anilid, Oxanilsäure-methylester $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Oxalsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, *A.* **254**, 10). Aus rohem (vgl. LANDER, *Soc.* **85**, 985) Methyläther-dichlorglykolsäure-methylester (Bd. II, S. 542) und Anilin in heißem Xylol oder aus Oxalsäure-methylester-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 291) durch kalte, verd. Salzsäure (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 11, 12; vgl. LANDER, *Soc.* **85**, 993). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Petroläther). F: 114° (A., *A.* **254**, 10), 111—112° (L.). Leicht löslich in Alkohol (A., *A.* **254**, 10). — Liefert bei der Methylierung mit CH_3I und Ag_2O Oxalsäure-methylester-phenyliminomethyläther $C_6H_5 \cdot N: C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 291) und N-Methyl-oxanilsäure-methylester (S. 290) (LANDER, *Soc.* **85**, 988). — Wurde als Camphерersatz zur Herstellung celluloidartiger Massen vorgeschlagen (ZÜHL & EISEMANN, D. R. P. 128119; *C.* **1902** I, 387).

Halborthooxalsäure-trimethylester-anilid, Anilino-dimethoxy-essigsäure-methylester $C_{11}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-methylester-anilidchlorid (S. 283) in Benzol und 2 Mol.-Gew. Natriummethylat in Methylalkohol (LANDER, *Soc.* **81**, 968). — Nadeln. F: 80—82°. Kp_{20}: 182°. — Gibt beim Erhitzen neben anderen Produkten O-Methyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff-N-oxalylsäuremethylester $C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 1640). Gibt mit Anilin Oxalsäure-anilid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292).

Oxalsäure-äthylester-anilid, Oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Anilin, zieht die Masse mit warmem, 90%igem Alkohol aus und verdunstet die alkoh. Lösung (KLINGER, *A.* **184**, 263). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus heißem Wasser). F: 66—67°; siedet größtenteils unzersetzt bei 260—300°; sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in heißem Wasser (K.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1191,2 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). — Gibt in siedender Xylollösung mit Phosphorpentasulfid Thiooxanilsäureäthylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (REISSERT, *B.* **37**, 3712). Ammoniak bezw. Anilin erzeugen sofort Niederschläge von Oxanilsäureamid bezw. Oxanilid (K.). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali rasch in oxanilsaures Kalium und Alkohol (K.). Mit Äthyl-

jodid in Gegenwart von Ag_2O entsteht Oxalsäure-äthylester-phenyliminoäthyläther (S. 291) (LANDER, *Soc.* **79**, 699). — Wurde als Campherersatz zur Herstellung celluloidartiger Massen vorgeschlagen (ZÜHL & EISEMANN, D.R.P. 128119; *C.* **1902 I**, 387).

Halborthooxalsäure-triäthylester-anilid, Anilino-diäthoxy-essigsäure-äthylester $C_{14}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-anilidchlorid (s. u.) in Benzol und 2 Mol. Natriumäthylat in Alkohol (LANDER, *Soc.* **91**, 968). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69—70,5°. Kp_{12}: 172—174°. — Zersetzt sich bei 270° unter Bildung von CO, einer farblosen Flüssigkeit, die in der Hauptsache aus Phenylisocyanat (Syst. No. 1640) besteht, und von O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff-N-oxalylsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Essigsäureanhydrid erzeugt Oxanilsäure-äthylester (S. 282). Liefert mit Anilin Oxalsäure-anilid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292).

Oxalsäure-propylester-anilid, Oxanilsäure-propylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäuredipropylester (ANSCHÜTZ, *A.* **254**, 11). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther.

Oxalsäure-isopropylester-anilid, Oxanilsäure-isopropylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure-diisopropylester (AN., *A.* **254**, 11). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Oxalsäure-isobutylester-anilid, Oxanilsäure-isobutylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure-diisobutylester (AN., *A.* **254**, 11). — Blättchen (aus Petroläther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol.

Oxalsäure-isoamylester-anilid, Oxanilsäure-isoamylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure-diisoamylester (AN., *A.* **254**, 12). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 50°.

Oxalsäure-chlorid-anilid, Oxanilsäure-chlorid $C_8H_6O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot COCl$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Oxanilsäure mit PCl_5 auf dem Wasserbade (ASCHAN, *B.* **23**, 1823). — Prismen (aus Petroläther). F: 82,5° (A.). — Bei der Destillation entsteht Carbanil (Syst. No. 1640) (A.). Wenig Wasser erzeugt Oxanilid (S. 284), viel Wasser Oxanilsäure (A.). Ammoniak liefert Phenyloxamid, Anilin Oxanilid (A.). Oxanilsäurechlorid reagiert mit Oxanilsäure-amidoxim (S. 287) in Äther unter Bildung der Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 287) (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4080).

Oxalsäure-methylester-anilidchlorid, Anilinodichloressigsäure-methylester $C_9H_9O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxanilsäure-methylester (S. 282) und 1 Mol.-Gew. PCl_5 beim Erhitzen (LANDER, *Soc.* **91**, 968). — Schwach braune Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 100—103°. — Zersetzt sich bei ca. 150°. Gibt mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung Halborthooxalsäure-trimethylester-anilid (S. 282).

Oxalsäure-äthylester-anilidchlorid, Anilinodichloressigsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Ein Gemisch äquimolekularer Mengen Oxanilsäure-äthylester und PCl_5 wird auf höchstens 70° erwärmt und dann mit Petroläther gefällt (KLINGER, *A.* **184**, 268). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71—72°; sehr leicht löslich in Äther, Benzol, CS_2 (K.). Sehr unbeständig; zerfällt oberhalb 70° in Salzsäure und Oxalsäure-äthylester-phenylimidchlorid (S. 291); zerfällt an feuchter Luft in Salzsäure und Oxanilsäureester; mit wäßr. Ammoniak entsteht Phenyloxamid (K.). Gibt mit Natriumäthylat Halborthooxalsäure-triäthylester-anilid (s. o.) (LANDER, *Soc.* **91**, 968).

Oxalsäure-amid-anilid, Phenyloxamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oximino-phenylessigsäure-nitril (Bd. X, S. 660) durch Einw. von PCl_5 in Äther und darauffolgende Hydrolyse (ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **66**, 361). Bei 15-stdg. Sieden von Anilin mit Oxamid (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **39**, 3354). Aus Oxanilsäureester in alkoh. Lösung mit Ammoniak (KLINGER, *A.* **184**, 265; REISSERT, *B.* **37**, 3716). Aus Oxalsäure-äthylester-anilidchlorid mit Ammoniak (KL., *A.* **184**, 279). Aus Oxanilsäure-nitril (S. 285) in Eisessig mit überschüssiger Eisessig-Salzsäure unter Eiskühlung oder mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **38**, 2983). Beim Zerlegen von Oxalsäure-bis-phenylamidin (S. 285) mit Salzsäure (A. W. HOFMANN, *A.* **73**, 183). Aus Oxalsäure-methylester-phenyliminomethyläther $C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 291) und Ammoniak in Äther (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 24; vgl. LANDER, *Soc.* **85**, 993). — Nadeln (aus Eisessig). F: 224° (KL.), 228° (Z.). Unlöslich in Äther (A., ST.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 937,5 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). — Einw. von PCl_5 auf Phenyloxamid: WALLACH, *B.* **14**, 741. Gibt bei Einw. von Phosphorpentasulfid in siedendem Xylol Oxanilsäure-thioamid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$ (S. 288) und Dithiooxalsäure-amid-anilid (S. 289) (R.).

Oxalsäure-methylamid-anilid, N-Methyl-N'-phenyl-oxamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-methylamid (Bd. IV, S. 60) und Anilin oder aus Oxanilsäure-äthylester (S. 282) und Methylamin (WALLACH, *A.* **184**, 70). — Nadeln. F: 179—181° bezw. 186°. Sublimiert leicht.

Oxalsäure-äthylamid-anilid, N-Äthyl-N'-phenyl-oxamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-äthylamid (Bd. IV, S. 112) und Anilin oder bequemer aus Oxanilsäure-äthylester (S. 282) und Äthylamin (WALLACH, *A.* **184**, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°; fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem (W., *A.* **184**, 66). — Liefert bei der Einw. von PCl_5 4 oder 5-Chlor-2-methyl-1-phenyl-glyoxalin (Syst. No. 3466) (W., *A.* **214**, 259; vgl. hierzu RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 487).

Oxalsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-oxamid, Oxanilid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Destillation von 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure (A. W. HOFMANN, *A.* **142**, 122; vgl. GERHARDT, *A.* **30**, 308; PIRIA, *J.* **1855**, 540) oder durch einige Minuten langes Kochen von oxalsaurem Anilin mit rohem unter 200° siedendem Kresol (PERKIN, *Soc.* **31**, 459). Bei 1—2-stdg. Kochen von 1 Tl. Anilin mit 10 Tln. Oxalsäurediäthylester (R. MEYER, SEELIGER, *B.* **29**, 2640). Beim Eintragen von 0,4 g Natrium in ein heißes Gemisch von 13 g Anilin und 10 g Oxalsäure-diäthylester (HJELT, *Öf. Fi.* **29**, 162; *J.* **1887**, 1536). Neben Phenyloxamid bei 15-stdg. Sieden von Oxamid mit überschüssigem Anilin (BIEHRINGER, BÖRSUM, *B.* **39**, 3354). Beim Verdampfen von Oxalsäure-bis-phenylamidin (S. 285) mit verd. Salzsäure, neben anderen Produkten (A. W. HOFMANN, *A.* **73**, 180). Aus Monothiooxalsäuredianilid (S. 289) in heißer NaOH mittels H_2O_2 (FRERICHS, WILDT, *A.* **330**, 107). Aus β-Benzildioxim (Bd. VII, S. 761) durch Einw. von PCl_5, in $POCl_3$ suspendiert, oder durch Erwärmen mit P_2O_5 in Benzol im Druckrohr (GÜNTHER, *A.* **252**, 57, 58). Bei 5—6 Minuten langem Kochen von N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim $\begin{matrix} O & & & O \\ | & \rangle CH \cdot HC \langle & | \\ C_6H_5 \cdot N & & & N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4620) mit Eisessig + Essigsäureanhydrid (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2463, 2878). Man erhitzt Trichloracetanilid (S. 244) mit Anilin auf dem Wasserbade und verdünnt das Reaktionsprodukt mit Wasser und 50%iger Essigsäure (HELLER, *A.* **332**, 252, 266). Oxanilid entsteht aus Glykolsäure-anilid (Syst. No. 1646), gelöst in Benzol, durch Behandlung mit einem großen Überschuß von PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 59).

Schuppen (aus Benzol). F: 245° (GE.; R. MEY., SEE.), 245—246° (HJ.), 246—247° (v. PE.), 247° (BISCH., WA.). Siedet oberhalb 360° (W. WISLICENUS, SPIRO, *B.* **22**, 3350). Unlöslich in kaltem Alkohol, kochendem Wasser, Äther; wenig löslich in kochendem Alkohol (GE.), leichter in Benzol (A. W. HOF.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1665,4 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). — Beim Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff (TAUSSIG, *M.* **25**, 376). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Oxanilid in siedendem Eisessig entsteht ein Gemisch von 4.4'-Dichlor- und 2.4.2'.4'-Tetrachlor-oxanilid (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 155). Beim Versetzen der gesättigten eisessigsauren Lösung von Oxanilid mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure entsteht 4.4'-Dinitro-oxanilid (Syst. No. 1671) (HÜBNER, *A.* **209**, 366). Ebendiese Verbindung erhält man auch bei der Nitrierung von Oxanilid mit mehr als 2,5 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,46) in Gegenwart von wasserfreier Oxalsäure (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1588; TI., BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1317). Durch Auflösen von Oxanilid in roter, rauchender Salpetersäure (MIXTER, WALTHER, *Am.* **9**, 356) oder in Salpetersäure (D: 1,5) (PERKIN, *Soc.* **31**, 460) und Erhitzen der Mischung wird 2.4.2'.4'-Tetranitro-oxanilid (Syst. No. 1671) gebildet. Durch ½-stdg. Erwärmen von 10 g Oxanilid mit 150 ccm roter rauchender Salpetersäure und 150 ccm konz. Schwefelsäure erhält man 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-oxanilid (Syst. No. 1671) (MI., WA., *Am.* **9**, 356; vgl. PE., *Soc.* **31**, 462). Wird von konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder abgeschieden; bei höherem Erhitzen der Lösung von Oxanilid in konz. Schwefelsäure entwickeln sich CO und CO_2, im Rückstande findet sich Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (GE.). Oxanilid gibt mit PCl_5 in siedendem Toluol Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid (S. 291) (BAUER, *B.* **40**, 2653; D.R.P. 193633; *C.* **1908** I, 1001; vgl. WALLACH, PIRATH, *B.* **12**, 1065). Gibt mit Phosphorpentasulfid in siedendem Xylol Monothiooxalsäure-dianilid (S. 289) und Dithiooxalsäure-dianilid (S. 289) (REISSERT, *B.* **37**, 3720). Beim Kochen von Oxanilid mit Äthyljodid und Ag_2O in Benzol entsteht Oxalsäure-bis-phenyliminoäthyläther (S. 291) (LANDER, *Soc.* **79**, 700). Oxanilid gibt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Vinylidenoxanilid $\begin{matrix} OC \cdot N(C_6H_5) \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \rangle C:CH_2$ (Syst. No. 3588) (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2791).

Natriumsalz $NaC_{14}H_{11}O_2N_2$. *B.* Aus Oxanilid in Benzol durch Schütteln mit Natriumamalgam (WHEELER, *Am.* **23**, 464). Unlöslich in Benzol.

Oxalsäure-anilid-ureid, N-Phenyl-N'-aminoformyl-oxamid, Oxanilsäure-ureid, Oxalursäure-anilid $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Parabansäure (Syst. No. 3614) mit Anilin (GERHARDT, LAURENT, *A.* **68**, 25). — Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol.

N-Phenyl-N'-thiocarbonyl-oxamid $C_9H_6O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot N:CS$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von Oxanilsäure-chlorid (S. 283) in Toluol mit Bleirhodanid (DIXON, *Soc.* **75**, 409). — Nur in Lösung untersucht. Die Lösung gibt mit Ammoniakgas Phenyloxamid (S. 283), mit Anilin Oxalsäure-anilid-[ω-phenyl-thioureid] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1637).

Oxalsäure-anilid-nitril, Oxanilsäure-nitril, Cyanameisensäure-anilid, Cyanformanilid $C_8H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CN$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt. — *B.* Aus wasserfreier Blausäure und Phenylisocyanat (Syst. No. 1640) in Benzol bei Gegenwart von etwas Pyridin oder KCN oder Soda (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **38**, 2981) oder Chinolin (D., K., *B.* **40**, 3737 Anm. 2). Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292) mit heißer verd. Schwefelsäure (SCHULTZ, RHODE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 88). — Nadeln (aus Essigester oder Äther-Petroläther), Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 128° (Zers.) (SCH., R., H.), unscharf bei 120° (Zers.) (D., K., *B.* **38**, 2981). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther (D., K., *B.* **38**, 2981; SCH., R., H.) und Aceton, weniger löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther (SCH., R., H.), kaum löslich in Wasser (D., K., *B.* **38**, 2981). Löslich in Sodalösung und verd. Alkalilauge; wird durch Ansäuern der frischen, alkal. Lösungen unverändert gefällt; läßt sich aus der sodaalkalischen Lösung fast vollständig ausäthern (D., K., *B.* **38**, 2982). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Blausäure und Phenylisocyanat (D., K., *B.* **38**, 2979). Beim Erhitzen der Verbindung wurde ferner etwas 1.3-Diphenyl-parabansäure-imid-(4) $OC<\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot CO\\ N(C_6H_5)\cdot C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) erhalten (D., K., *B.* **38**, 2984 Anm. 2). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln langsam unter Bildung von N.N'-Diphenyl-harnstoff und Blausäure (D., K., *B.* **38**, 2979, 2982; SCH., R., H.). Liefert, in Eisessig gelöst, mit überschüssiger Eisessig-Salzsäure unter Eiskühlung Phenyloxamid, bei Zimmertemperatur entsteht daneben N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., K., *B.* **38**, 2983). Phenyl-oxamid entsteht auch beim Erwärmen der Lösung von Oxanilsäure-nitril in konz. Schwefelsäure (SCH., R., H.). Beim Erwärmen mit Alkalilauge erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff, Alkalicyanid und etwas Oxanilsäure (D., K., *B.* **38**, 2979, 2982). Als Endprodukte der Zersetzung mit Natronlauge lassen sich Anilin, Oxalsäure und Ammoniak nachweisen (SCH., R., H.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung von Oxanilsäure-nitril wird Oxanilsäure-thioamid (S. 288) gebildet (D., K., *B.* **38**, 2983). Ammoniak gibt schon in kalter verd. Lösung Phenylharnstoff (D., K., *B.* **38**, 2979, 2982). Beim Kochen mit Alkohol entsteht langsam neben Blausäure Carbanilsäure-äthylester (D., K., *B.* **38**, 2979, 2982). Oxanilsäure-nitril liefert mit Natriumacetessigester die Natriumverbindung des Acetylmalonsäureäthylesteranilids $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1654) (D., K., *B.* **38**, 2982). Gibt mit Anilin N.N'-Diphenylharnstoff (D., K., *B.* **38**, 2979, 2982). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat 1.3-Diphenyl-parabansäure-[anilino-formylimid]-(4) $OC<\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot CO\\ N(C_6H_5)\cdot C:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) (D., K., *B.* **40**, 3742). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas Alkali entsteht 1.3-Diphenyl-parabansäure-imid-(4) (Syst. No. 3614) (D., K., *B.* **38**, 2984 Anm. 2). — Die Lösung von Oxanilsäure-nitril in konz. Schwefelsäure wird durch etwas $K_2Cr_2O_7$ violettrot gefärbt (D., K., *B.* **38**, 2981).

Oxalsäure-bis-phenylamidin, „Cyananilin" $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-bis-iminoäthyläther (Bd. II, S. 547) mit Anilin (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 515; NEF, *A.* **287**, 284). Man leitet Cyan (Bd. II, S. 549) in eine wäßr.-alkoh. Lösung von Anilin bis die Lösung stark nach Cyan riecht; die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert, in verd. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert (A. W. HOFMANN, *A.* **66**, 130; S.). In geringer Menge beim Kochen von Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) (Bd. II, S. 565) mit Anilin und Quecksilberoxyd in absol. Alkohol (MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 459). Beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid (S. 291) mit absol. Alkohol und $10^0/_0$igem alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade (BAUER, *B.* **40**, 2654). — Blättchen (aus Essigester oder Benzol). F: 210° (B.), 214° (NEF, *A.* **287**, 284). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Methylalkohol oder Äthylalkohol, in Äther, CS_2 und Benzol (A. W. H., *A.* **66**, 136). Nicht unzersetzt flüchtig (A. W. H., *A.* **66**, 136). — Wird von Natriumamalgam in Gegenwart von absol. Alkohol unter Bildung von NH_3, Anilin und Ameisensäure zersetzt (S.). Trockne nitrose Gase (aus $As_2O_3 + HNO_3$) erzeugen in absol. Äther aus Oxalsäure-bis-phenylamidin

sein salpetersaures Salz; in wäßr. Essigsäure entstehen mit nitrosen Gasen Oxanilid, Phenylisocyanid und 2.4-Dinitro-phenol (S.). Überschüssiges Brom liefert mit Oxalsäure-bis-phenylamidin in auf 0° abgekühltem Chloroform das Perbromid des bromwasserstoffsauren Oxalsäure-bis-[4-brom-phenylamidins] $C_6H_4Br\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4Br + HBr + Br_2$; bei der Einw. in siedendem Eisessig bildet sich bromwasserstoffsaures Oxalsäure-bis-[4-brom-phenylamidin] (S.). Bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Alkohol (A. W. H., *A.* **73**, 188) oder Wasser (S.) entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin. Beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-phenylamidin mit konz. Schwefelsäure erhält man neben CO und CO_2 Sulfanilsäure (A. W. H., *A.* **73**, 188). Oxalsäure-bis-phenylamidin liefert mit Hydroxylamin Oxalsäure-bis-amidoxim (Bd. II, S. 557) neben wenig Oxalsäure-amidoxim-anilidoxim (S. 287) (TIEMANN, *B.* **22**, 1937; ZINKEISEN, *B.* **22**, 2946, 2954). Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Anilin, NH_3, Oxamid, Oxanilid und Phenyloxamid (A. W. H., *A.* **73**, 180). Wird von wäßr. oder alkoh. Alkali nicht verändert (A. W. H., *A.* **73**, 189). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 120° viel Dimethylanilin (S.). Liefert in Pyridinlösung mit Acetylchlorid eine Verbindung $C_{30}H_{30}ON_8$ (s. u.) und mit Benzoylchlorid eine Verbindung $C_{21}H_{16}N_4$ (s. u.) (M.). Beim Erhitzen mit CS_2 im Druckrohr auf 100° entsteht Phenylsenföl, neben anderen Produkten (VORLÄNDER, *B.* **24**, 808). Reagiert mit Phenylisocyanat in Benzol unter Bildung von N.N'-Diphenyl-harnstoff (S.). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 150° entsteht Phthalanil (Syst. No. 3210) (S.). — $C_{14}H_{14}N_4 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in konz. Salzsäure (A. W. H., *A.* **66**, 137). — $C_{14}H_{14}N_4 + 2HBr$ (A. W. H., *A.* **66**, 139). — $C_{14}H_{14}N_4 + 2HNO_3$. *B.* Aus Oxalsäure-bis-phenylamidin und verd. Salpetersäure (A. W. H., *A.* **66**, 140). Beim Einleiten von trocknen nitrosen Gasen in ein Gemisch aus Oxalsäure-bis-phenylamidin und absol. Äther (S.). Nadeln (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol und Äther (A. W. H., *A.* **66**, 140). Schmilzt bei 192° unter heftiger Zersetzung, wobei Phenylisocyanid auftritt (S.). — $C_{14}H_{14}N_4 + 2HCl + 2AuCl_3$. Orangegelber Niederschlag. Löslich in Äther (A. W. H., *A.* **66**, 143). — $C_{14}H_{14}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (A. W. H., *A.* **66**, 141).

Verbindung $C_{30}H_{30}ON_8$. *B.* Aus Oxalsäure-bis-phenylamidin (S. 285) und Acetylchlorid in Pyridin (MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 453). — Violette Krystalle (aus Alkohol). F: 205—207°. In Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Konz. Schwefelsäure nimmt mit violetter, allmählich verblassender Farbe auf. — $C_{30}H_{30}ON_8 + 2HCl$. Dunkle Fällung aus Äther durch Salzsäure. Messingglänzende grüne Krystalle aus Eisessig. Färbt die Faser an.

Verbindung $C_{21}H_{16}N_4$. *B.* Aus Oxalsäure-bis-phenylamidin (S. 285) und Benzoylchlorid in Pyridin (MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 455). — Rote Nädelchen mit grünem Schimmer (aus Alkohol). F: 192—193°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig.

Oxalsäure-anilid-hydroxylamid, Oxanilsäure-hydroxylamid, Oxanilhydroxamsäure $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Oxanilsäure-äthylester (S. 282) mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Hydroxylamin (SCHIFF, MONSACCHI, *A.* **288**, 317). Durch Kochen von Oxanilhydroximsäurechlorid (S. 287) mit Wasser (DIMROTH, TAUB, *B.* **39**, 3917). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 159° (SCH., M.). Zersetzt sich bei 163° unter Gasentwicklung; leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther und Benzol (D., T.), schwer in Wasser (SCH., M.). Scheidet sich aus den Lösungen meist als Gallerte ab (D., T.). — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum unter Bildung von N.N'-Diphenyl-harnstoff, CO_2 und NH_3 (D., T.). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Oxanilid, mit Phenylhydrazin Oxanilsäure-phenylhydrazid (Syst. No. 2021) (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1567). — Gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung, mit Kupferacetat ein sattgrün gefärbtes Kupfersalz (D., T.).

Oxanilhydroxamsäure-äthyläther $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes der Oxanilhydroxamsäure mit Äthyljodid in Alkohol (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1567). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Löslich in Kalilauge; wird daraus durch CO_2 gefällt.

Oxanilhydroxamsäure-acetat $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Oxanilhydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, MONSACCHI, *A.* **288**, 318). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182—183° (SCH., M.). — Gibt beim Erhitzen in Ammoniumcarbonatlösung mit Ammoniak auf dem Wasserbade ω-Phenyl-biuret (S. 359), ω.ω'-Diphenyl-biuret (S. 359), Phenylharnstoff (S. 346), oxanilsaures Ammonium (S. 282), Oxanilid (S. 284) und andere Produkte (SCH., *A.* **352**, 78). Beim Kochen mit Pyridin entstehen neben CO_2 Phenylharnstoff und N.N'-Diphenyl-harnstoff (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1567). Zersetzung beim Erwärmen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes: P., C., *Soc.* **76**, 843; DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41** [1919], 1009. — $NaC_{10}H_9O_4N_2$. Gelatinöse Masse; löslich in Wasser, explodiert beim Erhitzen (P., C., *Soc.* **76**, 843).

Oxalsäure-äthylester-anilidoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Chloroximinoessigester (Bd. II, S. 556) in äther. Lösung (JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 2428); man versetzt das Reaktionsprodukt mit einigen Tropfen Salzsäure (J., *B.* **35**, 156). Aus Anilin und Bromoximinoessigester (Bd. II, S. 556) (J., *B.* **39**, 788). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 109°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser (J., *B.* **30**, 2429). — Gibt beim Kochen mit Alkalien Isonitrilgeruch (J., *B.* **30**, 2429). Wird von salpetriger Säure in die Verbindung $O_2N \cdot C_6H_3 <^{NH-C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}_{O - N}$ (Syst. No. 4588) übergeführt (J., *B.* **30**, 2429; vgl. SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400** [1913], 302).

Oxalsäure-anilid-chloridoxim, Oxanilhydroximsäurechlorid $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:N \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 4-Oximino-1-phenyl-1.2.3-triazolon-(5) $C_6H_5 \cdot N <^{CO \cdot C:N \cdot OH}_{N=N}$ (Syst. No. 3888) in 36%ige Salzsäure (DIMROTH, TAUB, *B.* **39**, 3916). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Löslich in Alkohol und Äther; zerfließt an feuchter Luft; löslich in konz. Salzsäure (DIM., T.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (DIM., T.). Beim Kochen mit Wasser entsteht Oxanilhydroxamsäure (DIM., T.). Beim Kochen mit Natriumacetat in Wasser wird Furoxan-dicarbonsäuredianilid (Syst. No. 4645) gebildet (DIM., T.; DIM., DIENSTBACH, *B.* **41**, 4069). Gibt mit Anilin Oxanilsäure-anilidoxim (s. u.) (DIM., T.).

Oxalsäure-anilid-amidoxim, Oxanilsäure-amidoxim $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxanilhydroximsäurechlorid in Äther und Ammoniak in starkem Überschuß (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4080). Aus 4-Oximino-1-phenyl-glyoxalon-(5)-carbonsäure-(2)-anilid (Syst. No. 3697) durch 12-stdg. Kochen mit Methylalkohol + Kalilauge (DIM., DIENST., *B.* **41**, 4079). — Blättchen. F: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Wasser. Löslich in Säuren und Alkalien. — Reduziert wäßr. ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Oxanilsäurechlorid in Äther die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (s. u.). — Die wäßr. oder alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv braunrote Färbung. Gibt mit Kupferacetat ein dunkelgrünes Kupfersalz.

Oxalsäure-anilid-anilidoxim, Oxanilsäure-anilidoxim $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Oxanilhydroximsäure-chlorid in Äther (DIMROTH, TAUB, *B.* **39**, 3917). Aus 2.3-Endoxy-5-oxo-4-oximino-1-phenyl-glyoxalin-tetrahydrid-carbonsäure-2-anilid

$$\begin{array}{l} HO \cdot N:C\text{———}N \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | > O \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C < CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 4602) durch 10%ige Natronlauge (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4077). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 180°; löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol (DIM., T.). Wird aus alkal. Lösung durch Säuren gefällt (DIM., T.). Gibt mit Kupferacetat ein dunkelgrünes schleimiges Kupfersalz; liefert mit $FeCl_3$ in Wasser oder Alkohol eine intensiv grünschwarze Färbung (DIM., DIENST.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol erfolgt Spaltung in Oxanilid und Hydroxylamin (DIM., T.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Zusammengießen der Lösungen von Oxanilsäure-chlorid (S. 283) in Äther und Oxanilsäure-amidoxim (s. o.) in Äther (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4080). — Wurde nicht ganz rein erhalten. — Nadeln oder Blättchen. F: 181—183°. — Spaltet bereits unterhalb des Schmelzpunktes langsam, bei 185° stürmisch Wasser ab unter Bildung des 4-Oximino-1-phenyl-glyoxalon-(5)-carbonsäure-(2)-anilids (Syst. No. 3697).

Oxalsäure-nitril-anilidoximacetat, O-Acetyl-cyanformanilidoxim $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(CN) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Isonitrosomalonsäure-monoanilidoxim (Syst. No. 1654) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erst bei ca. 70°, dann kurze Zeit bei 100° (WIELAND, GMELIN, *B.* **41**, 3515; vgl. W., SEMPER, G., *A.* **367**, 57, 72). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 135°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, beträchtlich in Äther (W., G.). — Gibt mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade Thiooxalsäure-amid-anilidoxim (S. 289) (W., G.). Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Oxalsäure, Essigsäure, Anilin, Hydroxylamin und NH_3 (W., SEMPER, G.).

Oxalsäure-amidoxim-anilidoxim $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in geringer Menge neben viel Oxalsäure-bis-amidoxim (Bd. II, S. 557) beim allmählichen Eintragen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-bis-phenylamidin

(S. 285) in die alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid (ZINKEISEN, *B.* **22**, 2954; vgl. TIEMANN, *B.* **22**, 1937). — Platten (aus siedendem Wasser). F: 180° (Z.).

Oxalsäure-bis-anilidoxim, Oxaniliddioxim $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH)-]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Dithiooxanilid (S. 289) mit einer alkoh. Hydroxylaminlösung (HOLLEMAN, *R.* **12**, 294). Neben Anilinschwarz (S. 130) beim Kochen von Dibromfuroxan (Syst. No. 4621) in wenig Alkohol mit Anilin (WIELAND, *B.* **42**, 4194; vgl. HOLLEMAN, *B.* **26**, 1406). — Blättchen (aus verd. Essigsäure), Nadeln (aus Alkohol). Tetragonal (VAN CALKER, *R.* **12**, 296). Schmilzt unter Zersetzung bei 215° (H., *B.* **26**, 1406), bei 218° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Äther (H., *R.* **12**, 296). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; wird aus der Lösung durch vorsichtigen Säurezusatz unverändert wieder abgeschieden (H., *B.* **26**, 1407). Gibt mit $FeCl_3$ braungrüne Färbung (W.). Beim Erhitzen der alkal. Lösung entwickelt sich Isonitrilgeruch (H., *B.* **26**, 1407). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130° in Oxanilid und Hydroxylamin (H., *B.* **26**, 1407).

Oxalsäure-bis-anilidoximacetat $C_{18}H_{18}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)-]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen von Oxalsäure-bis-anilidoxim in heißes Essigsäureanhydrid (HOLLEMAN, *B.* **26**, 1407; *R.* **12**, 296). — Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°.

Oxalsäure-amidoximbenzoat-anilidoximbenzoat $C_{22}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-amidoxim-anilidoxim mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (ZINKEISEN, *B.* **22**, 2956). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform.

Monothiooxalsäure-monoanilid, Thiooxanilsäure $C_8H_7O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO_2H$. *B.* Der zugehörige Äthylester entsteht bei der Einw. von Phosphorpentasulfid auf Oxanilsäure-äthylester (S. 282) in siedendem Xylol; man verseift ihn durch $10^0/_0$ige Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (REISSERT, *B.* **37**, 3712). Neben anderen Produkten bei kurzem Kochen von Dithiodiglykolsäure-dianilid $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ (Syst. No. 1646) mit $20^0/_0$iger Natronlauge (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 106). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser), hellgelbe Blättchen (aus $50^0/_0$igem Alkohol). Schmilzt nach vorangehendem Sintern bei 101—102°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin (R.). — Zersetzt sich beim Erhitzen in N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) und Thioformanilid (S. 233) (R.). Gibt mit $K_3Fe(CN)_6$ in Natronlauge Benzthiazol-carbonsäure-(2) $C_6H_4{<}{}^{N}_{S}{>}C \cdot CO_2H$ (Syst. No. 4308) (R.). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Oxanilsäure und H_2S (R.). — $NaC_8H_6O_2NS$. Hellgelbe Blättchen. In Wasser und Sodalösung schwerer löslich als in Natronlauge (R.). — Calciumsalz. Hellgelbe Nädelchen (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser (R.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_8H_7O_2NS$. Hellgelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 155° unter Zersetzung (R.).

Monothiooxalsäure-äthylester-anilid, Thiooxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxanilsäure-äthylester (S. 282) in siedendem Xylol und Phosphorpentasulfid (REISSERT, *B.* **37**, 3712). Aus Thiooxanilsäure bei 14-tägigem Stehen mit alkoh. Schwefelsäure (R., *B.* **37**, 3715). — Dickflüssiges hellrotes Öl. — Wird schon in der Kälte von wäßr. Natronlauge verseift.

Monothiooxalsäure-amid-anilid vom Schmelzpunkt 166—170°, Thiooxanilsäure-amid $C_8H_8ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben Thiooxanilsäure-nitril beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Dithiooxalsäure-amid-anilid (S. 289) in alkal. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Kaliumferricyanidlösung (REISSERT, *B.* **37**, 3718). Durch Erwärmen von Thiooxanilsäurenitril mit Natronlauge (R., *B.* **37**, 3719). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und siedendem Wasser. Löst sich in der Kälte fast farblos in verd. Natronlauge. Gibt beim Kochen mit Natronlauge Thiooxanilsäure. Gibt mit einem großen Überschuß von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung Benzthiazol-carbonsäure-(2)-amid $C_6H_4{<}{}^{S}_{N}{>}C \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 4308) und Phenyl-oxamid.

Monothiooxalsäure-amid-anilid vom Schmelzpunkt 176°, Oxanilsäure-thioamid $C_8H_8ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenyloxamid (S. 283) und Phosphorpentasulfid in siedendem Xylol neben Dithiooxalsäure-amid-anilid (REISSERT, *B.* **37**, 3716). Aus Oxanilsäure-nitril (S. 285) in Alkohol beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **38**, 2983). — Strohgelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 176°; leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (R.). — Gibt mit Phosphorpentasulfid Dithiooxalsäure-amid-anilid (R.). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad Isatin (Syst. No. 3206) (R.).

Monothiooxalsäure-dianilid, Monothiooxanilid, Thiooxanilid $C_{14}H_{12}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben Dithiooxanilid (s. u.) beim Behandeln von Oxanilid (S. 284) in siedendem Xylol mit P_2S_5 (REISSERT, *B.* **37**, 3720). Aus Thiooxanilsäure-äthylester (S. 288) und Anilin bei 150° (R., *B.* **37**, 3721). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Dithiooxanilid mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung (R., *B.* **37**, 3730). Neben anderen Produkten beim kurzen Kochen von Dithiodiglykolsäure-dianilid $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (Syst. No. 1646) mit 20%iger Natronlauge (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 106). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Monothiooxamidsäureäthylester (Bd. II, S. 564) mit Anilin bei 140—150° (R., *B.* **37**, 3722). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 144—145° (R.), 143—144° (F., W.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Alkohol, Äther und heißem Wasser (R.). — Gibt, in alkalischer Lösung mit einem großen Überschuß von Kaliumferricyanid oxydiert, Benzthiazol-carbonsäure-(2)-anilid (R.). Liefert in heißer Natronlauge mit Wasserstoffsuperoxyd Oxanilid (F., W.). Bei längerem Stehen von Thiooxanilid mit konz. Schwefelsäure erhält man Thiooxanilid-sulfonsäure-(4) $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1923), neben kleinen Mengen von Isatin (Syst. No. 3206) und von Benzthiazol-carbonsäure-(2)-[4-sulfo-anilid] $C_6H_4<^{N}_{S}>C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Syst. No. 4308) bezw. deren Spaltungsprodukten Benzthiazol-carbonsäure-(2) und Sulfanilsäure (R.). Beim Erwärmen von Thiooxanilid mit konz. Schwefelsäure auf 95° entstehen Isatin und Sulfanilsäure (R.). Mit P_2S_5 in siedendem Xylol entsteht Dithiooxanilid (R.).

Thiooxalsäure-anilid-nitril, Thiooxanilsäure-nitril $C_8H_6N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dithiooxalsäure-amid-anilid (s. u.) bei längerem Stehen mit 10%iger Natronlauge oder besser (neben Thiooxanilsäure-amid) beim Versetzen mit 2 Mol.-Gew. Ferricyankaliumlösung in alkal. Lösung (REISSERT, *B.* **37**, 3718). — Orangegelbe Nädelchen. Schmilzt bei 82° nach vorherigem Sintern. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Ligroin und Wasser. Löslich in Natriumcarbonat.

Thiooxalsäure-amid-anilidoxim $C_8H_9ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-anilidoximacetat (S. 287) und gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade (WIELAND, GMELIN, *B.* **41**, 3516). — Hellgelbe Kryställchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht ganz scharf bei 169—171°. Gibt die dunkelgrüne $FeCl_3$-Reaktion der Anilidoxime. — Geht beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei 60° über in α-Isatoxim $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:N\cdot OH$ (Syst. No. 3206).

Dithiooxanil $C_8H_5NS_2 = C_6H_5\cdot N<^{CS}_{CS}$. Eine Verbindung $C_8H_5NS_2$, welche vielleicht als Dithiooxanil aufzufassen ist, s. S. 132.

Dithiooxalsäure-amid-anilid, Phenylrubeanwasserstoff $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenyloxamid (S. 283) oder Oxanilsäure-thioamid (S. 288) und Phosphorpentasulfid in siedendem Xylol (REISSERT, *B.* **37**, 3716). Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] beim Einleiten von H_2S in die mit etwas NH_3 versetzte alkoh. Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 113978; *C.* **1900** II, 928). — Hellrote Nädelchen (aus Benzin) oder Prismen (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Methylalkohol oder Äthylalkohol, Äther, Benzol, schwer in Benzin, Ligroin und Wasser (R.). — Gibt in alkal. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Ferricyankaliumlösung Thiooxanilsäure-nitril und Thiooxanilsäure-amid (R.). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Thiooxanilsäure, beim Stehen mit 10%iger Natronlauge bildet sich Thiooxanilsäure-nitril (R.).

Dithiooxalsäure-äthylamid-anilid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim aufeinanderfolgenden Behandeln von N-Äthyl-N'-phenyl-oxamid (S. 284) mit PCl_5 und mit H_2S (WALLACH, *B.* **14**, 740). — Rote Tafeln. F: 36—37°. Sehr löslich in $CHCl_3$ und Äther.

Dithiooxalsäure-dianilid, Dithiooxanilid $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus einer unbeständigen Verbindung, die beim Kochen von Anilin mit Acetylentetrabromid und alkoh. Kali entsteht, beim Kochen der Reaktionsmasse mit Schwefel (SSABANEJEW, PROSIN, Ж. **33**, 233; **34**, 405; *C.* **1901** II, 27; **1902** II, 121). Aus Oxanilid oder Thiooxanilid (s. o.) in siedendem Xylol und Phosphorpentasulfid (REISSERT, *B.* **37**, 3720). Aus rohem Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid (S. 291) und H_2S (WALLACH, PIRATH, *B.* **12**, 1065; W., *B.* **13**, 527; HOLLEMAN, *R.* **12**, 293). — Gelbrote Blättchen (aus Eisessig), rote Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (R.), 133° (W., *B.* **13**, 528). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester und Aceton, wenig in Alkohol, Äther und heißem Wasser (R.). In verd. Natronlauge farblos löslich (R.). Liefert ein farbloses Natriumsalz, das durch CO_2 zerlegt wird

(R.; vgl. H.). — Gibt mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung Thiooxanilid (S. 289) (R.). Gibt beim Stehen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure Benzthiazol-thiocarbonsäure-(2)-anilid $C_6H_4<\overset{S}{\underset{N}{}}>C\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4308), beim schwachen Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure Benzthiazol-thiocarbonsäure-(2)-[4-sulfo-anilid] (R.). Hydroxylamin erzeugt Oxanilid-dioxim (H.).

Monoselenooxalsäure-dianilid, Monoselenooxanilid, Selenooxanilid $C_{14}H_{12}ON_2Se = C_6H_5\cdot NH\cdot CSe\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diselendiglykolsäure-dianilid $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se-]_2$ (Syst. No. 1646) beim Kochen mit 25%iger Natronlauge, neben Selendiglykolsäure-dianilid (Syst. No. 1646) (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 120). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 139,5—140,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-mono-methylanilid, Methyl-phenyl-oxamidsäure, N-Methyl-oxanilsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Malonsäure-methylanilid-nitril (S. 294) mit Permanganatlösung (GUARESCHI, *B.* **26** Ref., 93). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 82—83,5°, in wasserfreiem Zustande bei 120° unter Zersetzung.

Oxalsäure-methylester-methylanilid, Methyl-phenyl-oxamidsäure-methylester, N-Methyl-oxanilsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxanilsäure-methylester und CH_3I bei Gegenwart von Ag_2O, neben Oxalsäure-methylester-phenyliminomethyläther (S. 291) (LANDER, *Soc.* **85**, 988). — Zähe gelbe Flüssigkeit. Kp_{13}: 170—175°. Unlöslich in Petroläther.

Oxalsäure-bis-methylanilid, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-oxamid, N.N'-Dimethyl-oxanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid und 4 Mol.-Gew. Methylanilin (STOLLÉ, LUTHER, *J. pr.* [2] **90** [1914], 276; FIGEE, *R.* **34** [1915], 308). In sehr unreiner Form aus Methylanilin und Oxalsäure-diphenylester bei 200° (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **39**, 3978; vgl. ST., L.). — Krystalle (aus Äther). F: 111—111,5° (FI.), 110° (ST., L.).

Oxalsäure-mono-äthylanilid, Äthyl-phenyl-oxamidsäure, N-Äthyl-oxanilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Malonsäure-äthylanilid-nitril (S. 295) und $KMnO_4$ (GUARESCHI, *B.* **26** Ref., 93). — Prismen mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 60—60,5°, in wasserfreiem Zustande bei 94—95°.

Oxalsäure-äthylester-äthylanilid, Äthyl-phenyl-oxamidsäure-äthylester, N-Äthyl-oxanilsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester und Äthylanilin durch 4—5-stdg. Erhitzen auf 150° (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1573 Anm.). — Hellgelbes Öl. Kp: 215—220°.

Oxalsäure-mono-diphenylamid, Diphenyloxamidsäure $C_{14}H_{11}O_3N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Malonsäure-diphenylamid-nitril (S. 295) durch Oxydation mit $KMnO_4$, neben wenig N.N-Diphenyl-oxamid (s. u.) (GUARESCHI, *B.* **26** Ref., 93). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus wasserhaltigem Äther). Schmilzt nach dem Entwässern bei 141,5° unter Zersetzung.

Oxalsäure-phenylester-diphenylamid, Diphenyloxamidsäure-phenylester $C_{20}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure-diphenylester (Bd. VI, S. 155) auf 180° (BISCHOFF, VON HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3440; B., FRÖHLICH, *B.* **39**, 3980). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 127° bis 128° (B., F.), 129° (B., v. H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (B., F.).

Oxalsäure-amid-diphenylamid, N.N-Diphenyl-oxamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Malonsäure-diphenylamid-nitril (S. 295) mit Permanganatlösung, neben viel Diphenyloxamidsäure (s. o.) (GUARESCHI, *B.* **26** Ref., 93). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 169—170°. Sehr schwer löslich in Äther.

N-Acetyl-oxanilsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxanilsäure-äthylester und Acetylchlorid (KLINGER, *A.* **184**, 268). — Prismen und Tafeln. F: 64—65°.

N-Acetyl-oxanilid $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 30 Tln. Oxanilid mit 100 Tln. Essigsäureanhydrid + 20 Tln. Natriumacetat (TASSINARI, *G.* **24 I**, 447). — Krystallpulver. F: 197—198°. Sehr wenig löslich. — Beim Erwärmen mit $^{n}/_{10}$-Natronlauge entsteht N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 248).

Verbindung $C_{16}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot N <\begin{matrix} C(CH_3):N \cdot C_6H_5 \\ C(:NH) \cdot CN \end{matrix} + H_2O$ (?). *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine gesättigte Lösung von N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 248) in wasserhaltigem Äther; man läßt 16 Stdn. lang stehen und verdunstet dann die filtrierte Lösung bei gelinder Wärme (LOEB, *B.* **19**, 2343). — Krystallpulver. Färbt sich bei ca. 120° violett, dann braun und schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Sehr schwer löslich in kaltem Äther und Benzol. Verharzt beim Erhitzen mit Lösungsmitteln.

Oxalsäure-methylester-phenyliminomethyläther $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxanilsäure-methylester (S. 282) und CH_3I bei Gegenwart von Ag_2O (LANDER, *Soc.* **85**, 988). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 130—132°. Löslich in Petroläther.

Oxalsäure-äthylester-phenyliminoäthyläther $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxanilsäure-äthylester und C_2H_5I bei Gegenwart von Ag_2O (LANDER, *Soc.* **79**, 699). — Farblose Flüssigkeit, welche schnell gelb wird. Kp_{12}: 152—155°. Leicht löslich in Petroläther. — Zersetzt sich mit HCl in Petroläther zu Oxanilsäureester und wasserfreier Oxanilsäure.

Oxalsäure-äthylester-phenylimidchlorid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Oxanilsäure-äthylesters mit PCl_5 auf Temperaturen oberhalb 70° (KLINGER, *A.* **184**, 274). Beim Erhitzen von Oxalsäure-äthylester-anilidchlorid (S. 283) auf 90° (K., *A.* **184**, 276). Beim Einleiten von Ammoniak in die Benzollösung des Oxalsäure-äthylester-anilidchlorids (K., *A.* **184**, 276). — Nadeln (aus Petroläther). F: 91°. — Gibt mit Wasser Oxanilsäure-äthylester und HCl. Liefert mit wäßr. Ammoniak Oxanilsäure-amid; mit Anilin entsteht Oxalsäure-anilid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292).

Oxalsäure-mono-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Methylesters oder Äthylesters mit kaltem alkoh. Kali (LANDER, *Soc.* **85**, 995). — Gelbe Krystalle ohne bestimmten Schmelzpunkt. Geht bei ca. 100° unter CO_2-Entwicklung in N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) über.

Oxalsäure-methylester-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläther-dichlorglykolsäure-methylester (Bd. II, S. 542) und 4 Mol.-Gew. Anilin in der Kälte (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 8; LANDER, *Soc.* **85**, 991). Aus Oxalsäure-äthylester-[N.N'-diphenyl-amidin] in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (L., *Soc.* **85**, 991). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 65° bis 66° (L.). — Gibt mit kalter verd. Salzsäure Oxanilsäure-methylester (A., ST.; vgl. L.). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzungspunkt: 92—95°; gibt beim Erhitzen auf 100—110° Methylchlorid, CO_2 und N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) (L.). — $2C_{15}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzungspunkt: 198° (L.).

Oxalsäure-äthylester-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-phenyliminoäthyläther (s. o.) und Anilin bei 100° (LANDER, *Soc.* **79**, 699). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Liefert, mit Anilin auf 160—170° erwärmt, Oxalsäure-anilid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292). — $2C_{16}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

Oxalsäure-bis-phenyliminoäthyläther $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxanilid durch Einw. von Äthyljodid und Silberoxyd (LANDER, *Soc.* **79**, 700). — Dunkelbraune Flüssigkeit. Kp_{12}: ca. 205°. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure zersetzt unter Bildung von Oxalsäure und Anilin.

Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot CCl:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxanilid und PCl_5 in siedendem Toluol oder Benzol (BAUER, *B.* **40**, 2653; D. R. P. 193633; *C.* **1908** I, 1001; vgl. WALLACH, PIRATH, *B.* **12**, 1065). — Gelbe Nadeln und Blättchen (aus Ligroin). F: 115°; löslich in Ligroin, Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig, leicht löslich in Benzol, CS_2, schwer löslich in Gasolin und Methylalkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Pyridin mit roter Farbe (B., *B.* **40**, 2653). — Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder verd. Alkalien Oxanilid (B., *B.* **40**, 2653). Ist gegen alkoh. Alkalien sehr unbeständig (B., *B.* **40**, 2653). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe in der Kälte; bei längerem Stehen bildet sich Oxanilid, beim Erwärmen neben Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) Isatin (Syst. No. 3206) (B., *B.* **40**, 2653; D. R. P. 193633). Mit H_2S entsteht Dithiooxanilid (W., P.; W., *B.* **13**, 527; HOLLEMAN, *R.* **12**, 293), mit alkoh. Ammoniak Oxalsäure-bis-phenylamidin (S. 285), mit Anilin in Benzol Oxalsäure-bis-[N.N'-diphenyl-amidin], mit Phenylhydrazin und absol. Alkohol Oxalsäure-bis-[phenylhydrazid]-dianil $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2021) (B., *B.* **40**, 2654, 2655).

Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin], Oxamidsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] (s. u.) und Wasserstoffsuperoxyd (GEIGY & Co., D. R. P. 113980; *C.* **1900** II, 929) oder konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 77). — Etwas gelbstichige Blätter (aus siedendem Alkohol). F: 155° (SCH., R., H.), 154—155° (G. & Co.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser (SCH., R., H.). — Gibt beim Stehen in verd. Schwefelsäure, rascher beim Erwärmen, besonders schnell bei Gegenwart von salpetriger Säure Phenyloxamid (S. 283) (SCH., R., H.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bildet sich spurenweise Isatin-α-anil $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3206) (G. & Co.; vgl. SCH., R., H.). Hauptprodukte der Einw. von konz. Schwefelsäure sind Anilin bezw. Sulfanilsäure, CO und CO_2 (SCH., R., H.). Durch Behandlung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in ca. 90%iger Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf 60° werden Phenyloxamid und [4-Nitro-phenyl]-oxamid gebildet; bei Behandlung mit nitrosen Gasen in konz. Schwefelsäure entsteht die letztere Verbindung, neben Oxalsäure-amid-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin] (Syst. No. 1671) (SCH., R., H.). Diese Verbindung erhält man zweckmäßig durch Behandlung von Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,4) in viel konz. Schwefelsäure unter Kühlung (SCH., R., H.). Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] wird durch Natronlauge in Anilin, Ammoniak und Oxalsäure gespalten (SCH., R., H.).

Oxalsäure-anilid-[N.N'-diphenyl-amidin], Oxanilsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Tetramethylester der Halborthooxalsäure (Bd. II, S. 534) und Anilin bei 150—160° im Druckrohr (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **308**, 18). In geringer Menge neben viel Oxanilsäure-methylester (vgl. LANDER, *Soc.* **85**, 993) aus Methyläther-dichlorglykolsäure-methylester (Bd. II, S. 542) und Anilin beim Erhitzen in Xylol (A., ST., *A.* **308**, 11). Aus Oxalsäure-äthylester-anilidchlorid und Anilin (KLINGER, *B.* **8**, 312; *A.* **184**, 280; vgl. A., ST., *A.* **306**, 19). Aus Oxalsäure-äthylester-phenylimidchlorid (S. 291) durch Anilin (KLINGER, *B.* **8**, 312; *A.* **184**, 280). Aus Oxalsäure-äthylester-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 291) und Anilin bei 160—170° (LANDER, *Soc.* **79**, 700). — Hellgelbe Würfel (aus Methylalkohol). Triklin pinakoidal (HINTZE, HARTMANN, *A.* **308**, 20; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 309). F: 134—135° (A., ST.), 134—136° (KL., *B.* **8**, 312). Erweicht bei 124°, schmilzt bei 142° (L., *Soc.* **79**, 700). Zersetzt sich noch nicht bei 250° (L.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol (KL., *A.* **184**, 281; A., ST.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Anilin und Oxanilid (KL., *B.* **8**, 312; *A.* **184**, 281).

Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin], N.N'-Diphenyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbodiphenylimid $C_{14}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einleiten von überschüssiger Blausäure in eine Benzollösung von Carbodiphenylimid (S. 449) und 2—3-tägiges Stehenlassen der Lösung in der Kälte (LAUBENHEIMER, *B.* **13**, 2157) oder besser durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Carbodiphenylimid in wäßrig-alkoholischer Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 115169; *C.* **1900** II, 1140). Durch sehr langes Kochen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (S. 394) mit $Hg(CN)_2$ und Alkohol (L., *B.* **18**, 2155), schnell durch Behandlung von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit basischem Bleicyanid oder mit Bleioxyd oder Bleiweiß in Gegenwart von Cyankalium (G. & Co., D. R. P. 115169). — Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *B.* **13**, 2157; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 179). F: 137° (L.). Kaum flüchtig mit Wasserdampf (L.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (L.). Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 74). — Gibt in kaltem Eisessig mit Natriumnitritlösung Oxalsäure-nitril-[N-nitroso-N.N'-diphenyl-amidin] (Syst. No. 1666) (SCH., R., H.). Liefert in konz. Schwefelsäure mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,4) behandelt, Oxalsäure-nitril-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin] (Syst. No. 1671) (SCH., R., H.). Bildet beim Behandeln mit H_2O_2 Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] (s. o.) (G. & Co., D. R. P. 113980; *C.* **1900** II, 929). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zunächst Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] und Phenyloxamid (S. 283) (SCH., R., H.), neben Spuren des Isatin-α-anils $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3206) (G. & Co., D. R. P. 113980), später Anilin bezw. Sulfanilsäure, CO und CO_2 (SCH., R., H.). Mit heißer verd. Schwefelsäure entstehen Oxalsäure-anilid-nitril und Anilin (SCH., R., H.). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure in NH_3, Anilin und Oxalsäure (L.). Liefert mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer, mit etwas Ammoniak versetzter Lösung unter Anilinabspaltung Dithiooxalsäure-amid-anilid (S. 289) (G. & Co., D. R. P. 113978; *C.* **1900** II, 928), mit gelbem Schwefelammonium dagegen Thiooxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 293) (G. & Co., D. R. P. 113978; *C.* **1900** II, 928).

Oxalsäure-bis-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{26}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches von Anilin, Benzol und Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid (S. 291) auf dem Wasserbade (BAUER, *B.* **40**, 2655). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 153°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Ligroin, Äther. — Hydrochlorid. Warzen. — Oxalat. Nadeln (aus Äther). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 182°.

Thiooxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{14}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292) durch gelbes Schwefelammonium (GEIGY & Co., D. R. P. 113978; *C.* **1900 II**, 928). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 161—162°; löslich in verd. Mineralsäuren und in heißer Natronlauge (G. & Co., D. R. P. 113978). — Durch warme konz. Schwefelsäure entsteht das Isatin-α-anil

$C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3206) (G. & Co., D. R. P. 113980; *C.* **1900 II**, 929). — Hydrochlorid. Gelbliche Prismen (G. & Co., D. R. P. 113978).

Malonsäure-monoanilid, N-Phenyl-malonamidsäure, Malonanilsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Malonsäure-amid-anilid mit Kalkwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (FREUND, *B.* **17**, 136). Aus Methan-tricarbonsäure-diäthylester-anilid (S. 316) und methylalkoholischer Kalilauge (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4635). Beim Erhitzen von phenylacetylcarbamidsaurem Natrium (S. 434) im geschlossenen Rohr auf 130—140° (SEIFERT, *B.* **18**, 1359). — *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch aus äquivalenten Mengen Malonsäure und Anilin 1 Stde. auf 105°, behandelt das Produkt mit Soda, neutralisiert die filtrierte Lösung mit HCl, konzentriert bis zur beginnenden Krystallisation und versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure (RÜGHEIMER, *B.* **17**, 736). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther oder Wasser). Schmilzt bei 132°, dabei glatt in CO_2 und Acetanilid zerfallend (S.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1013,4 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,96 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 370). — Liefert, mit PCl_5 in Benzol 2.3.4-Trichlor-chinolin (Syst. No. 3077) (R.). — $AgC_9H_8O_3N$ (bei 100°). Nadeln (aus heißem Wasser) (FR.). — $Ca(C_9H_8O_3N)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln (FR.).

Malonsäure-äthylester-anilid, Malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der Malonäthylestersäure mit $POCl_3$ in Benzol und läßt auf das Reaktionsprodukt (Malonsäure-äthylester-chlorid) mit Benzol verdünntes Anilin einwirken (RÜGHEIMER, R. HOFFMANN, *B.* **17**, 739). — Krystallisiert aus Äther oder Benzol unter Zusatz von etwas Ligroin beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels. F: 38—39°. Bleibt leicht lange flüssig. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Malonsäure-amid-anilid, N-Phenyl-malonamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Malonamid mit 1 Mol.-Gew. Anilin $^1/_2$ Stde. auf 200—220° (FREUND, *B.* **17**, 135). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (F.). Krystallisiert nach STOHMANN, HAUSSMANN (*J. pr.* [2] **55**, 265) und WHITELEY, (*Chem. N.* **89**, 236) auch mit $^1/_2H_2O$. F: 163° (F.). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck für wasserfreie Substanz 1088,9 Cal., für die krystallwasserhaltige Verbindung 1088,7 Cal. (STO., H.). — Gibt beim Erhitzen Malonanilid (F.). Liefert beim Kochen mit Kalkwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung Malonanilsäure (F.).

Malonsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-malonamid, Malonanilid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Malonester mit Anilin (FREUND, *B.* **17**, 134; R. MEYER, LUTZAU, *A.* **347**, 23), zweckmäßig unter gleichzeitigem Abdestillieren des gebildeten Alkohols (REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3300). Entsteht auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Malonester und Anilin im geschlossenen Rohr auf 160—170° (RÜGHEIMER, *B.* **17**, 235). Beim Kochen von Malonamid mit der berechneten Menge Anilin bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (FR.). Beim Erhitzen von Cyanessigsäureäthylester mit Anilin auf 160—170°, neben Malonsäure-anilid-nitril (QUENDA, *Atti R. Accad. Scienze Torino* **27**, 228; *B.* **25** Ref., 326). Beim Erhitzen von Malonsäure-amid-anilid (FR.). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat (S. 437) mit Malonsäure (BÉNECH, *C. r.* **130**, 920). Bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropiolsäure, neben N.N'-Diphenyl-acetamidin (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3305). Aus Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° (Bd. IX, S. 1011) beim Erhitzen mit Anilin, neben Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid (Syst. No. 1654) (GUTHZEIT, WEISS, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **80**, 419). Neben Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid beim mehrstündigen Erhitzen von Anilin mit α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (BAND, *A.* **285**, 129, 134) oder mit 6-Äthoxy-cumalin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:CH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot O\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2626) auf 140—150° (BA., *A.* **285**, 135). Beim mehrstündigen Erhitzen von Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid mit Anilin (BA., *A.* **285**, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (FR.), 224° (BÉ.), 225° (WHITELEY, *Soc.* **83**, 34). Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig (FR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1818,0 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265). — Bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig entsteht Dibrommalonsäure-bis-[2.4-dibrom-anilid] (Syst. No. 1670) (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119** [1921], 363, 374; vgl. FREUND, *B.* **17**, 782). Gibt in siedender Toluollösung mit P_2S_5 Dithiomalonanilid (REI., MO.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat unter Entwicklung von CO_2 Acetanilid (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 337).

Malonsäure-anilid-nitril, Malonanilsäure-nitril, Cyanessigsäure-anilid, Cyanacetanilid $C_9H_8ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Neben Malonanilid, bei 3—4-stdg. Erhitzen von 37 g Cyanessigsäureäthylester mit 45 g Anilin auf 160—170° (QUENDA, *Atti R. Accad. Scienze Torino* **27**, 228; *B.* **25** Ref., 326). Beim Mischen äquimolekularer Mengen Cyanessigsäure und Phenylisocyanat (HALLER, *C. r.* **121**, 189). — Schuppen (aus Alkohol). F: 198,5—200°; 1 Tl. löst sich bei 20° in 4366 Tln. und bei 22,5° in 3173 Tln. Wasser (Q.).

Dibrommalonsäure-dianilid $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CBr_2$. *B.* Aus Dibrommalonsäuredichlorid und Anilin in Äther (STAUDINGER, BEREZA, *B.* **41**, 4465). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 143—144°.

Nitromalonsäure-dianilid $C_{15}H_{13}O_4N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot NO_2$. *B.* Aus Natrium-isonitromethan (Bd. I, S. 76) und Phenylisocyanat in Benzol, neben Nitroessigsäure-anilid (MICHAEL, *B.* **38**, 39). Aus Oximinomalonsäure-dianilid (Syst. No. 1654) und rauchender Salpetersäure in mit NOCl gesättigtem Chloroform (WHITELEY, *Chem. N.* **89**, 236). — Schwach gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 141° (WH.), 141—142° (M.).

Monothiomalonsäure-monoanilid, Thiomalonanilsäure $C_9H_9O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methan-dicarbonsäurediäthylester-thiocarbonsäureanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 316) und 15%iger Kalilauge bei 3—4-tägigem Stehen (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 624). — Gelbe Platten (aus Wasser). F: 91—92° (CO_2-Entwicklung). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung, die beim Erhitzen verschwindet. — Gibt beim Erhitzen auf dem Wasserbade Thioacetanilid.

Dithiomalonsäure-dianilid, Dithiomalonanilid $C_{15}H_{14}N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CS)_2CH_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen der Toluollösung von Malonanilid mit feingepulvertem P_2S_5 (REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3301). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Löslich in kaltem Aceton, in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, kaum in Ligroin; löslich in NaOH, unlöslich in Na_2CO_3. — Liefert beim Behandeln mit kalter konz. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{15}H_{12}N_2S_2$ (?) (s. u.), mit 50%iger Schwefelsäure in der Wärme eine Verbindung $C_{30}H_{20}O_5N_4S_6$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{12}N_2S_2$ (?). *B.* Aus Dithiomalonanilid durch kalte konz. Schwefelsäure (R., M., *B.* **39**, 3302). — Verfilzte, hellgelbe oder rötlichgelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 154—155°. Unlöslich in Alkalien. Sehr zersetzlich.

Verbindung $C_{30}H_{20}O_5N_4S_6$ (?). *B.* Beim Kochen von Dithiomalonanilid mit 50%iger Schwefelsäure (R., M., *B.* **39**, 3302). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 197° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit starker Natronlauge etwas Dithiomalonanilid und als Hauptprodukt die Verbindung $C_{30}H_{22}N_4S_5$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_{30}H_{22}N_4S_5$ (?). *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{30}H_{20}O_5N_4S_6$ (?) mit starker Natronlauge (R., M., *B.* **39**, 3303). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin), F: 210°.

Malonsäure-bis-methylanilid, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-malonamid, N.N'-Dimethyl-malonanilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus Malonamid und Methylanilin beim Kochen (FREUND, *B.* **17**, 137). — *Darst.* 30 g Malonamid und 150 g Methylanilin werden zunächst 6 Stdn. auf 200° und dann noch mehrere Stunden auf 240° erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt (VORLÄNDER, HERRMANN, *B.* **31**, 1826). — Prismen. F: 108—109° (V., H.), 109° (F.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser (F.). — Bei der Einw. von Jod auf das Natriumsalz (erhältlich aus Malonsäure-bis-methylanilid und Natrium in Benzol) in Benzol entstehen Äthan-$\alpha.\alpha.\beta.\beta$-tetracarbonsäure-tetrakis-methylanilid (S. 318) und Jodmalonsäure-bis-methylanilid (V., H.). Einwirkung von NOCl: WHITELEY, *Soc.* **83**, 42; *Chem. N.* **89**, 235; USHERWOOD, WH., *Soc.* **123** [1923], 1069.

Malonsäure-methylanilid-nitril, Cyanessigsäure-methylanilid $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 52 g Cyanessigsäureäthylester mit 42 g Methylanilin auf 180° (GUARESCHI, *B.* **23** Ref., 93). — Tafeln (aus Alkohol). F: 86—87,5°. — $KMnO_4$-Lösung liefert HCN und Methyl-phenyl-oxamidsäure (S. 290).

Jodmalonsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{17}O_2N_2I = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CHI$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf das Natriumsalz des Malonsäure-bis-methylanilids in Benzollösung, neben Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetrakis-methylanilid (S. 318) (VORLÄNDER, HERRMANN, *B.* **31**, 1827). — Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 164° (Zers.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und warmem Aceton, ziemlich in siedendem Benzol, kaum in Äther.

Nitromalonsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{17}O_4N_3 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CH\cdot NO_2$. *B.* Aus Oximinomalonsäure-bis-methylanilid (Syst. No. 1654) und rauchender Salpetersäure in mit NOCl gesättigtem Chloroform (WHITELEY, *Chem. N.* **89**, 236). — Prismen. F: 156° (Zers.). — Wird von Zink und Essigsäure in Mesoxalsäure-bis-methylanilid übergeführt. Mit Piperidin in siedendem Alkohol entsteht eine bei 184° schmelzende krystallinische Verbindung.

Malonsäure-äthylanilid-nitril, Cyanessigsäure-äthylanilid $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Äthylanilin und Cyanessigester (GUARESCHI, *B.* **25** Ref., 326; **29** Ref., 93). — Prismen (aus Äther). F: 50—51°; gibt mit $KMnO_4$-Lösung Äthylphenyloxamidsäure (G., *B.* **28** Ref., 93).

Malonsäure-bis-diphenylamid, N.N.N'.N'-Tetraphenyl-malonamid $C_{27}H_{22}O_2N_2 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus Diphenylamin und Malonylchlorid (WHITELEY, *Chem. N.* **89**, 236). — Prismen. F: 219—220° (Zers.).

Malonsäure-diphenylamid-nitril, Cyanessigsäure-diphenylamid $C_{15}H_{12}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Diphenylamin und Cyanessigester (GUARESCHI, *B.* **25** Ref., 326; **29** Ref., 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°; $KMnO_4$-Lösung erzeugt HCN, Diphenyloxamidsäure und N.N-Diphenyl-oxamid (G., *B.* **29** Ref., 93).

Malonsäure-mono-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht beim Erwärmen von salzsaurem Malonsäure-amid-amidin mit Anilin (+ Alkohol) (PINNER, *B.* **28**, 479). — Anilinsalz $C_6H_5\cdot NH_2 + C_{15}H_{14}O_2N_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 223°.

Bernsteinsäure-monoanilid, N-Phenyl-succinamidsäure, Succinanilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus in heißem Chloroform gelöstem Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und 1 Mol.-Gew. Anilin (AUWERS, MAYER, *A.* **309**, 326). Aus Bernsteinsäureanhydrid mit Thiocarbanilid bei 95—96° (DUNLAP, *Am.* **21**, 529). Beim Kochen von Succinanil $\begin{matrix}H_2C\cdot CO\\ |\\ H_2C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3201) mit wäßr. Ammoniak (LAURENT, GERHARDT, *A.* **99**, 28), oder besser mit Kalk, Baryt oder Bleihydroxyd und Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* **192**, 176). — Nadeln (aus kochendem Wasser). F: 144,5—145,5° (DU.), 148,5° (MEN.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol oder Äther (L., G.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 1166,5 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,03\times10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 373). — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Succinanil (L., G.). Gibt bei der Nitrierung in Gegenwart von H_2SO_4 3-Nitro-succinanilsäure, in Gegenwart von Oxalsäure 4-Nitro-succinanilsäure (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1589, 1593). Beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff tritt Spaltung in Anilin und Bernsteinsäureester ein (MEN.). Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid in Succinanil über (AU., MAY.). Liefert bei 5-tägigem Erhitzen mit Anilin auf 180° Succinanilid (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 597). — Methylaminsalz $CH_3\cdot NH_2 + C_{10}H_{11}O_3N$. Nadeln. F: 115—120°. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol (KOMATSU, *C.* **1909** II, 983). — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Prismatische Krystalle (aus Wasser) (MEN.). — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (MEN.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (MEN.).

Bernsteinsäure-methylester-anilid, Succinanilsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht Succinanil (Syst. No. 3201) mit salzsäurehaltigem Methylalkohol (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **17**, 200; vgl. VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 341) oder mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3304). — Nadeln (aus Alkohol oder viel Wasser). F: 97—98° (R., M.), 97—99° (H., v. D.). — Gibt in siedendem Toluol mit P_2S_5 Monothiobernsteinsäure-methylester-anilid (S. 296) und Monothiobernsteinsäure-anil (Syst. No. 3201) (R., M.).

Bernsteinsäure-amid-anilid, N-Phenyl-succinamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Succinanil (Syst. No. 3201) und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (MENSCHUTKIN, *A.* **192**, 182). — Nadeln (aus Wasser). F: 181°; ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwierig in siedendem Alkohol (ME.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 1244,6 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265). — Zerfällt bei der Destillation in NH_3 und Succinanil (ME.). Gibt beim Kochen mit Kalkmilch Succinanilsäure (ME.). Liefert mit HOBr die Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ (S. 296) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 42). Nimmt in siedender wäßr. Lösung HgO auf unter Bildung einer in kochendem Wasser äußerst schwer löslichen, krystallinischen Verbindung (ME.).

Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Lösen von 15 g Bernsteinsäure-amid-anilid in einem Gemisch aus 300 g Wasser, 18 g Ätzkali und 15 g Brom; man zersetzt das Salz nach dem Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser durch Essigsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 42). — Sehr zersetzliche Nädelchen. Konnte in reinem Zustande nicht erhalten werden. Löslich in Alkali. — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge auf 55—60° HBr und β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 362). Liefert beim Lösen in heißem Alkohol oder Aceton Bernsteinsäure-amid-[4-brom-anilid] (Syst. No. 1670). Regeneriert mit Phenol Bernsteinsäure-amid-anilid.

Bernsteinsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-succinamid, Succinanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben Succinanil bei 8—10 Minuten langem Erhitzen von Bernsteinsäure mit Anilin; beim Aufkochen der Masse mit Wasser geht Succinanil in Lösung, während Succinanilid zurückbleibt (LAURENT, GERHARDT, *A.* **68**, 27); zur Reinigung löst man das Succinanilid durch Kochen mit alkoh. Kali und krystallisiert das nach Erkalten der Lösung Ausgeschiedene aus Alkohol um (MENSCHUTKIN, *A.* **162**, 187). Neben Succinanil beim Erhitzen von Natriumsuccinat und 2 Mol.-Gew. Anilinhydrochlorid im geschlossenen Rohr (DUNLAP, CUMMER, *Am. Soc.* **25**, 619). Bei kurzem Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natrium (HJELT, *J.* **1887**, 1536). Durch 5-tägiges Erhitzen von 50 g Succinanilsäure und 40 g Anilin am Rückflußkühler auf 180° (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 597). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226° (DU., CU.), 226,5—227° (ME.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (LAU., GER.); löst sich unzersetzt in konz. Salpetersäure oder Schwefelsäure (ME.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1971,3 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265). — Bildet bei der trocknen Destillation Anilin und Succinanil (ME.). Liefert mit Königswasser ein Tetrachlorsuccinanilid (Syst. No. 1670) (VERDA, *G.* **32** II, 21). Gibt bei Nitrierung mit HNO_3 4.4'-Dinitro-succinanilid (Syst. No. 1671) (HÜBNER, *A.* **209**, 377; TI., BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1590; vgl. TI., BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1317). Wird von salpetriger Säure oder alkoh. Kalilauge nicht angegriffen (ME.). Gibt mit Salzsäure beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° Anilin und Bernsteinsäure (ME.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat Succinanil (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 337).

Bernsteinsäure-anilid-iminoäthyläther $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen von salzsaurem Diphenylsuccinimidin $\begin{matrix}H_2C\cdot C(:NH)\\ H_2C\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3201) mit 95%igem Alkohol (BLOCHMANN, *B.* **20**, 1858, 1860). — $C_{12}H_{16}O_2N_2+HCl$. Weiße Blättchen. F: 125,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Chlorbernsteinsäure-methylester-anilid $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht Chlorsuccinanil (Syst. No. 3201) mit salzsäurehaltigem Methylalkohol, verdünnt mit Wasser und äthert aus (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **17**, 201). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol). F: 101—103°.

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-monoanilid $C_{10}H_9O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α.α'-Dibrom-bernsteinsäure (Syst. No. 2475), gelöst in Benzol, und Anilin (AUWERS, *A.* **292**, 233). — Nädelchen (aus Benzol + Essigester). F: 144° bis 145° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, löslich in Äther und Aceton, schwer in Benzol. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Brommaleinanil (Syst. No. 3202). Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid α.α'-Dibrom-succinanil (Syst. No. 3201).

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-dianilid $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Fumaranilid und Brom in Eisessig beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 139). — Pulver. Schmilzt nicht bei 300°.

Monothiobernsteinsäure-monoanilid, Thiosuccinanilsäure $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Monothiobernsteinsäureanil (Syst. No. 3201) oder aus Monothiobernsteinsäure-methylester-anilid (s. u.) durch kalte wäßrig-alkoholische Natronlauge (REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3304). — Krystalle (aus Benzol). F: 106—107°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und warmen Benzol, unlöslich in Ligroin. — Geht durch Behandlung mit Ferricyankalium in alkal. Lösung in Benzthiazolylpropionsäure $C_6H_4<^S_N>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 4308) über.

Monothiobernsteinsäure-methylester-anilid, Thiosuccinanilsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Succinanilsäure-methylester in siedendem Toluol durch P_2S_5 (REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3304). — Öl.

Bernsteinsäure-mono-methylanilid, N-Methyl-N-phenyl-succinamidsäure, N-Methyl-succinanilsäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methylanilin und Bernsteinsäureanhydrid in Chloroform (AUWERS, *A.* **292**, 188, 192). — F: 91—92,5°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, wenig in Ligroin.

Bernsteinsäure-bis-methylanilid, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-succinamid, N.N'-Dimethyl-succinanilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure mit 2 Mol.-Gew. Methylanilin auf 235° (PIUTTI, *G.* **16**, 160). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure-mono-methylanilid, neben Bernsteinsäure (AUWERS, *A.* **292**, 188, 192). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 156,5° (P.), 154,5—155° (AU.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin (AU.).

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-bis-methylanilid $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr-]_2$ [1]). *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Fumarsäure-bis-methylanilid (S. 305) in $CHCl_3$ mit Brom, gelöst in $CHCl_3$ (PIUTTI, *G.* **16**, 25). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 206—207° unter Zersetzung. Wenig löslich in Äther, leichter in Alkohol. — Wird durch Aufkochen mit Alkohol nicht verändert.

Bernsteinsäure-mono-äthylanilid, N-Äthyl-N-phenyl-succinamidsäure, N-Äthyl-succinanilsäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylanilin und Bernsteinsäureanhydrid in heißem Chloroform (AUWERS, *A.* **292**, 188, 193). — Nadeln (aus Benzol), Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 92—93°.

Bernsteinsäure-bis-äthylanilid, N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-succinamid, N.N'-Diäthyl-succinanilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure mit 2 Mol.-Gew. Äthylanilin im geschlossenen Rohr auf 270° (PIUTTI, *G.* **16**, 160). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure-mono-äthylanilid (AUWERS, *A.* **292**, 188, 193). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106° (P.), 101—101,5° (AU.).

Bernsteinsäure-mono-diphenylamid, N.N-Diphenyl-succinamidsäure $C_{16}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenylamin und Bernsteinsäureanhydrid bei mehrstündigem Erhitzen im Druckrohr auf 110° (AUWERS, *A.* **292**, 188, 193). Eine weitere Bildung s. im folgenden Artikel. — Tafeln (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 119° (PIUTTI, *G.* **14**, 468), 116,5° (AU.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (AU.). — $AgC_{16}H_{14}O_3N$ (PI.).

Bernsteinsäure-bis-diphenylamid, N.N.N'.N'-Tetraphenyl-succinamid $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben Bernsteinsäure-mono-diphenylamid beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure mit 2 Mol.-Gew. Diphenylamin; man behandelt das Produkt mit Äther, wobei Bernsteinsäure-bis-diphenylamid ungelöst bleibt (PIUTTI, *G.* **14**, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (AUWERS, *A.* **292**, 194), 234° (PI.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig und Ligroin (AU.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Bernsteinsäure und Diphenylamin (PI.).

Methylmalonsäure-monoanilid, Isobernsteinsäure-monoanilid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (s. u.) durch die berechnete Menge wäßr. Kalilauge (COMANDUCCI, LOBELLO, *G.* **35** II, 312). — Krystallpulver. Beginnt bei 175° unter Zersetzung zu schmelzen und schmilzt dann vollständig bei 180°.

Methylmalonsäure-äthylester-anilid, Isobernsteinsäure-äthylester-anilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei Methylmalonsäure-dianilid. — Kryställchen. F: 173—174°; die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot, auf Zusatz von Wasser violett und dann grau (C., L., *G.* **35** II, 311).

Methylmalonsäure-dianilid, Isobernsteinsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anilin und Isobernsteinsäureester im geschlossenen Rohr auf 180°, neben Isobernsteinsäure-äthylester-anilid; beim Kühlen fällt Isobernsteinsäure-dianilid aus (COMANDUCCI, LOBELLO, *G.* **35** II, 311; MEYER, BOCK, *A.* **347**, 97). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180—181° (M., B.)[2]), 214° (C., L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure, fast unlöslich in kaltem Chloroform und Benzol; färbt sich mit konz. Salpetersäure braun, dann grün (C., L.).

Methylmalonsäure-anilid-nitril, Isobernsteinsäure-anilid-nitril, α-Cyan-propionanilid $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von α-Cyan-propionsäure mit der berechneten Menge Phenylisocyanat (HALLER, BLANC, *C. r.* **132**, 384). — F: 104—105°.

Glutarsäure-monoanilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch sukzessive Behandlung von Glutarsäure mit Acetylchlorid und mit Anilin (BALBIANO, ANGELONI, *R. A. L.* [5] **13** II, 146; *G.* **35** I, 150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Unlöslich in Wasser.

---

1) Zu dieser Formulierung vgl. nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1610.

2) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von CURTIUS (*J. pr.* [2] **94** [1916], 303) der Schmelzpunkt 182° angegeben.

Glutarsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Glutarsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin im geschlossenen Rohr auf 170° (BÖDTKER, Inaug.-Diss. [Leipzig 1891], S. 17). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°. — Wird bei der trocknen Destillation in Anilin und Glutarsäureanil (Syst. No. 3201) gespalten.

Brenzweinsäure-monoanilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen von Brenzweinsäureanhydrid und Anilin in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* **246**, 122; AN., HENSEL, *A.* **248**, 273) oder Benzol (VORLÄNDER, WEISSHEIMER, SPONNAGEL, *A.* **345**, 232). Bei der Reduktion von Citraconanilsäure durch Natriumamalgam (ANSCHÜTZ, *A.* **246**, 122; AN., HENSEL, *A.* **248**, 273; vgl. REISSERT, *B.* **21**, 1381; **22**, 2294). Beim Erwärmen von Brenzweinsäureanil (Syst. No. 3201) mit Alkalien (ARPPE, *A.* **90**, 141; CHIOZZA, BIFFI, *A.* **91**, 106). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt bei 147° (V., W., SP.), dabei zum Teil in Wasser und Brenzweinsäureanil zerfallend (AR.); F: 148—149° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 860). 1 g Säure löst sich in 200 ccm Wasser in der Kälte (AN., HE.), leicht löslich in Alkohol (AR.). — $AgC_{11}H_{12}O_3N$. Pulveriger Niederschlag (CH., BI.). — $Pb(C_{11}H_{12}O_3N)_2$. Niederschlag. Wird beim Stehen körnig-krystallinisch (AR.).

α.β-Dibrom-brenzweinsäure-monoanilid, Citradibrombrenzweinanilsäure $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Citradibrombrenzweinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzol (AUWERS, *A.* **292**, 236). — Nadeln (aus Chloroform). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

Äthylmalonsäure-monoanilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylmalonsäure-äthylester-anilid durch alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, BEREZA, *B.* **42**, 4914). Man kocht einige Stunden Äthylmalonsäure-amid-anilid mit Kalkmilch (FREUND, GOLDSMITH, *B.* **21**, 1246). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 150° (F., G.), 152° (ST., B.) unter Abspaltung von CO_2. Löslich in Wasser und Alkohol (F., G.). — $AgC_{11}H_{12}O_3N$ (bei 100°). Niederschlag (F., G.).

Äthylmalonsäure-äthylester-anilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmalonsäure-äthylester-chlorid und Anilin (STAUDINGER, BEREZA, *B.* **42**, 4914). Aus Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester (Bd. III, S. 734) und Anilin in Äther (ST., B.). Aus 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Bd. X, S. 900) und Anilin (ST., B.). — Nadeln (aus Äther-Petroläther). F: 55—56°.

Äthylmalonsäure-amid-anilid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylmalonsäurediamid mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 200° bis 220° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* **21**, 1246). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 182°.

Äthylmalonsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthylmalonsäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. Anilin beim mehrstündigen Kochen unter Rückfluß (FREUND, GOLDSMITH, *B.* **21**, 1245). Beim vorsichtigen Erhitzen von Äthylmalonsäurediamid mit Anilin bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung (F., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213—215°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Äthylmalonsäure-anilid-nitril, α-Cyan-buttersäure-anilid $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von α-Cyan-buttersäure mit der berechneten Menge Phenylisocyanat (HALLER, BLANC, *C. r.* **132**, 384). — F: 86—87°.

Dimethylmalonsäure-monoanilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dimethylmalonsäure-methylester-anilid durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (PERKIN, *Soc.* **83**, 1245). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°.

Dimethylmalonsäure-methylester-anilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [Furoxan-bis-dimethylmalonylsäure]-dimethylester $O_2N_2C_2[CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$ (Syst. No. 4647) und Anilin in Benzol, neben einer Verbindung $C_{20}H_{24}O_5N_4$ (Syst. No. 4647) (PERKIN, *Soc.* **83**, 1245). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Dimethylmalonsäure-monoanilid.

Adipinsäure-monoanilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Carboxy-adipinsäure-α-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)[CH_2]_3\cdot CO_2H$ (S. 317) beim Erhitzen auf Schmelztemperatur (DIECKMANN, *A.* **317**, 62). — Nadeln (aus viel heißem Wasser). F: 152° bis 153°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Benzol. — Spaltet sich beim Kochen mit verd. Salzsäure in Adipinsäure und Anilin.

Adipinsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Adipinsäure und Anilin im Druckrohr auf 190° (BÖDTKER, *B.* **39**, 2765, 4003). Durch Erhitzen von 0,6 g Adipinsäure zunächst mit 0,45 ccm PCl_3 und dann mit 4 g Anilin

(BALBIANO, *G.* **32** I, 446). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 235° (BOUVEAULT, TÉTRY. *Bl.* [3] **25**, 444), 240° (Bö.), 240—241° (BALBIANO, ZEPPA, *G.* **33** II, 50). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Äther (Bö.). — Zersetzt sich etwas oberhalb 300° unter Bildung eines angenehm ketonartig riechenden Teers (Bö.).

α-Methyl-glutarsäure-monoanilide $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ und $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Methyl-glutarsäure-anhydrid und Anilin (+ Benzol) entstehen zwei isomere α-Methyl-glutarsäure-monoanilide (AUWERS, *A.* **292**, 211). — Das eine der Isomeren schmilzt bei 114—115°, das andere gegen 100°.

α-Methyl-glutarsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Bei 2—3 Minuten langem Sieden der α-Methyl-glutarsäure-monoanilide (AUWERS, *A.* **292**, 212). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 175—176°. Schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich in Eisessig.

Propylmalonsäure-anilid-nitril, α-Cyan-n-valeriansäure-anilid $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von α-Cyan-valeriansäure mit der berechneten Menge Phenylisocyanat (HALLER, BLANC, *C. r.* **132**, 384). — F: 88—89°.

β-Methyl-glutarsäure-monoanilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzollösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **1**, 88). — Krystalle (aus Benzol). F: 117°.

α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) beim Erwärmen mit der entsprechenden Menge Anilin in Benzol (TIEMANN, *B.* **30**, 256) oder Äther (KERP, *B.* **30**, 614). — Krystalle (aus Essigester), Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 169° und 186° unter Zersetzung (KERP, *B.* **30**, 614). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol (AUWERS, *A.* **292**, 186). — Liefert beim Erhitzen oder bei der Digestion mit Acetylchlorid α.α-Dimethyl-succinanil (Syst. No. 3201) (AU., *A.* **309**, 330).

Monoanilid der hochschmelzenden (fumaroiden) α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Paradimethylbernsteinsäure-monoanilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Paradimethylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475), gelöst in Benzol, und Anilin (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 230). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 169° (A., O., TH.), 169—171° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 861). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol (A., O., TH.). — Geht beim Erhitzen auf 170—180° in das Anil der hochschmelzenden symm. Dimethylbernsteinsäure $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CO\\ |\\ CH_3\cdot HC\cdot CO\end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_5$ (F: 126° bis 127°) (Syst. No. 3201) über (A., O., TH.).

Dianilid der hochschmelzenden (fumaroiden) α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Paradimethylbernsteinsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Man führt die Paradimethylbernsteinsäure in das Dichlorid über und behandelt dieses in äther. Lösung mit Anilin (BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 643). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 235°. Löslich in Äther, Eisessig und den gebräuchlichen Mineralsäuren.

Monoanilid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Antidimethylbernsteinsäure-monoanilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Antidimethylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) gelöst in Benzol, und Anilin (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 232). — Nadeln (aus Wasser). F: 135—136° (A., O., TH.), 136—137° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 861). — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in das entsprechende Anil über (A., O., TH.).

Dianilid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Antidimethylbernsteinsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* Man führt die Antidimethylbernsteinsäure in das Dichlorid über und behandelt dieses in äther. Lösung mit Anilin (BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 643). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 222°.

Pimelinsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Carboxy-pimelinsäure-α-anilid (S. 317) beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (DIECKMANN, *A.* **317**, 106). — Nädelchen oder Prismen (aus heißem Wasser). F: 113—114°. Schwer löslich in Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol. — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in Anilin und Pimelinsäure zerlegt.

Pimelinsäure-dianilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Aus Pimelinsäure beim ca. 20-stdg. Erhitzen mit 4 Tln. Anilin auf ca. 180° (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 179). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°.

---

[1]) So formuliert auf Grund der Arbeit von AUWERS, *A.* **443**, 310, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

α-Methyl-adipinsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel α-Methyl-adipinsäure-dianilid. — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 122°; sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in Äther, ziemlich in Benzol, sehr leicht in Alkohol (BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **25**, 443; B., LOCQUIN, *Bl.* [4] **3**, 451).

α-Methyl-adipinsäure-dianilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Methyl-adipinsäure und überschüssigem siedendem Anilin, neben viel Monoanilid (BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **25**, 443; B., LOCQUIN, *Bl.* [4] **3**, 451); beim Erkalten scheidet sich das Dianilid ab (B., T.). — Nadeln (aus Toluol). F: 174—175°; sehr wenig löslich in Benzol und Toluol, löslich in 73 Tln. absol. Alkohol (B., L.).

Ein von MARKOWNIKOW, *A.* **336**, 303, aus einer möglicherweise optisch aktiven α-Methyl-adipinsäure (vgl. Bd. II, S. 672) dargestelltes Präparat hatte folgende Eigenschaften: F: 174° bis 175°; in Alkohol leichter löslich als das Dianilid der d-β-Methyl-adipinsäure; löst sich bei 20° in 60,07 Tln. absol. Alkohol.

Monoanilid der d-β-Methyl-adipinsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von d-β-Methyl-adipinsäure (Bd. II, S. 673) mit Anilin; dabei entsteht je nach der Menge des Anilins mehr oder weniger d-β-Methyl-adipinsäure-dianilid (MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 246, 247; *C.* **1903 II**, 287). — Nadeln. F: 100—103°. Leicht löslich in Methylalkohol, heißem Benzol und heißem Toluol.

Dianilid der d-β-Methyl-adipinsäure $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von d-β-Methyl-adipinsäure (Bd. II, S. 673) mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf 160° (ARTH, *Bl.* [3] **15**, 228). Eine weitere Bildung s. im vorhergehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 199—200° (A.), 203—204° (MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 247; *C.* **1903 II**, 287). Unlöslich in Benzol (A.). Ist in Alkohol schwerer löslich als das Dianilid der α-Methyl-adipinsäure (MARKOWNIKOW, *A.* **336**, 306).

Dianilid der l(?)-β-Methyl-adipinsäure $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Nadeln. Rhombisch (OFFRET, *Z. Kr.* **29**, 679). F: 199—200° (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 674; BOU., *Bl.* [3] **23**, 465).

Propylbernsteinsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Propylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzol (LOCQUIN, *Bl.* [4] **5**, 1073). — Krystalle (aus Benzol + einigen Tropfen Alkohol). F: 123—126° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens). — Geht bei 180—200° in das Anil (Syst. No. 3201) über.

α-Äthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α-Äthyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) und der berechneten Menge Anilin in Benzol, neben dem nicht isolierten niedriger schmelzenden Isomeren (TITHERLEY, Inaug.-Diss. [Heidelberg 1896], S. 61; AUWERS, *A.* **292**, 215; vgl. BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 769). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154,5° (AU.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, Benzol und Ligroin (AU.).

β-Äthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. β-Äthyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Benzollösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **1**, 91).

α.α-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α.α-Dimethyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzol (TIEMANN, *B.* **30**, 255; PERKIN, *Soc.* **73**, 848). — Nadeln (aus Chloroform), Platten (aus verd. Alkohol). F: 143° (T.), 144° (P.; BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1038).

α.β-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid (Syst. No. 2475) der festen α.β-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 679) und Anilin in Benzol (THORPE, YOUNG, *Soc.* **83**, 358). — Platten (aus Alkohol). F: 149°.

Monoanilid der hochschmelzenden (fumaroiden) α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man führt fumaroide α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 679) durch Behandeln mit Acetylchlorid in das entsprechende Anhydrid (Syst. No. 2475) über und behandelt dieses mit Anilin in benzolischer Lösung in der Wärme (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 164). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164—165°.

Monoanilide der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ und $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot$

$CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man führt maleinoide α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 680) durch Behandeln mit Acetylchlorid in das entsprechende Anhydrid (Syst. No. 2475) über und behandelt dieses mit Anilin in benzolischer Lösung in der Wärme; es entstehen hierbei beide Monoanilide; man trennt diese durch fraktionierte Fällung der alkal. Lösung mit Schwefelsäure, wobei sich das höherschmelzende ausscheidet (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 165). — a) Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. b) Blättchen. F: 100—102°.

Monoanilid der aktiven Isopropylbernsteinsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 g aktiver Isopropylbernsteinsäure (Bd. II, S. 680) und 0,6 g Anilin in Benzol (SEMMLER, *B.* **36**, 1751). — Krystalle. F: 143°.

Monoanilid der inaktiven Isopropylbernsteinsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von inakt. Isopropylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und Anilin (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 274; CROSSLEY, *Soc.* **81**, 682). — Tafeln (aus Ligroin + Äthylacetat), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145° (B., P., TH.), 142—144° (BLAISE, *C. r.* **124**, 90), 143° (AUWERS, MAYER, *A.* **309**, 328), 135° (CR.). Ziemlich löslich in heißem Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Aceton in der Kälte (CR.).

α.α'-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α.α'-Dimethyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzol (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 229, 236; BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1018). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Benzol + Essigester). F: 155—156° (B.), 157° (AU., O., TH.). Fast unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol und CS_2 (AU., O., TH.).

α.α'-Dimethyl-glutarsäure-dianilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)]_2CH_2$ [1]. *B.* Beim Kochen von α.α'-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 237; vgl. AU., *A.* **292**, 198; BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 1018). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (B.), 208—209° (A., O., TH.).

β.β-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eingießen der berechneten Menge Anilin in eine Benzollösung des Anhydrids der β.β-Dimethyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1476). — Prismen (aus verd. Alkohol). Erweicht bei langsamem Erhitzen bei 128° und schmilzt bei 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin bei 100° (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 175). — Blättchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 168—169°.

Diäthylmalonsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diäthylmalonsäure-monochlorid und Anilin (STAUDINGER, OTT, *B.* **41**, 2213). Aus Diäthylmalonsäure-amid-anilid beim Kochen mit 25%iger Kalilauge (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 347). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 87—90° unter Zersetzung (ST., O., *B.* **41**, 2213, 3829 Anm. 1, 5342). F: 105° (C., Z.). — Zersetzt sich bei 140° unter Bildung von Diäthyl-acetanilid (C., Z.).

Diäthylmalonsäure-amid-anilid $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthylcyanessigsäureanilid beim Erhitzen mit Schwefelsäure, neben Diäthylmalonsäure-amid-[4-sulfo-anilid] (Syst. No. 1923) (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 346). — Prismen (aus Alkohol). F: 132°.

Diäthylmalonsäure-anilid-nitril, Diäthylcyanessigsäure-anilid $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$. *B.* Aus Diäthylcyanessigester, Anilin und Natriumäthylat bei 150° (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 346). Aus N-Phenyl-N-[diäthyl-cyan-acetyl]-harnstoff $NC\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (S. 437) beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 130—150° (C., Z.). Aus 1-Phenyl-5.5-diäthyl-barbitursäure-imid-(4) $OC{<}{N(C_6H_5)\cdot CO \atop NH-C(:NH)}{>}C(C_2H_5)_2$ (Syst. No. 3618) und Natriumäthylat im geschlossenen Rohr bei 150—160° (C., Z.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Löslich in Äther und heißem Alkohol (C., Z.).

Trimethylbernsteinsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der Trimethylbernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzol (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 234). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

---

[1]) So formuliert auf Grund der Arbeit von AUWERS, *A.* **443**, 310, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

Korksäure-monoanilid, Suberanilsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. *B.* siehe im folgenden Artikel. — Blättchen. F: 128°; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (LAURENT, GERHARDT, *A.* **66**, 32). — $AgC_{14}H_{18}O_3N$. Weißer Niederschlag (L., G.).

Korksäure-dianilid, Suberanilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Korksäure mit Anilin entstehen Korksäure-monoanilid und -dianilid; löst man das Gemenge in kochendem Alkohol, so krystallisiert zunächst das Dianilid (LAURENT, GERHARDT, *A.* **66**, 30). Aus Suberylchlorid (Bd. II, S. 694) und Anilin in äther. Lösung (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **5**, 690). — Schuppen (aus Alkohol). F: 183° (L., G.), 187° (B., K.). Völlig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Äther (L., G.). — Wird durch Kochen mit Kalilösung nicht verändert (L., G.).

α-Methyl-pimelinsäure-dianilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. α-Methyl-pimelinsäure mit 4 Tln. Anilin auf ca. 180° (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 179). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166—167°.

β-Methyl-pimelinsäure-dianilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Methyl-pimelinsäure mit Anilin (EI., EH., *A.* **295**, 181). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

γ-Methyl-pimelinsäure-dianilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von γ-Methyl-pimelinsäure mit Anilin (EI., EH., *A.* **295**, 186). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. Unlöslich in Wasser.

α.α-Dimethyl-adipinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Benzollösung des Anhydrids der α.α-Dimethyl-adipinsäure (Syst. No. 2475) mit überschüssigem Anilin (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 893). — Schuppen (aus Alkohol). F: 168°.

Monoanilid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure, „trans"-α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man führt die hochschmelzende α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 697) mit warmem Acetylchlorid in das entsprechende flüssige Anhydrid über und behandelt dieses mit Anilin (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 1303). — F: 166—167°.

Monoanilid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure, „cis"-α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man führt die niedrigschmelzende α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 697) mit Acetylchlorid in das entsprechende flüssige Anhydrid über und behandelt dieses mit Anilin (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 1302). — F: 82—84°.

Monoanilid der inaktiven α-Isopropyl-glutarsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der inakt. α-Isopropyl-glutarsäure (Syst. No. 2475), gelöst in Benzol, und Anilin (PERKIN, *Soc.* **69**, 1497). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Erweicht bei 150° und schmilzt bei 158—159°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Monoanilid der α-Isopropyl-glutarsäure aus Isocampher (vgl. Bd. II, S. 698) $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α-Isopropyl-glutarsäure aus Isocampher (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzol (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 519). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BOERIS, *G.* **26** II, 520; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 276). F: 160° (A., R.).

α.β'-Dimethyl-adipinsäure-dianilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 158° (DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 210).

Isobutylbernsteinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Man führt Isobutylbernsteinsäure durch Erhitzen mit Acetylchlorid in das Anhydrid über, verjagt das überschüssige Acetylchlorid, und behandelt das flüssige Anhydrid mit Anilin in Benzol (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 51, 64). — Tafeln (aus Benzol + wenig Alkohol), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 138—139°.

Monoanilid der hochschmelzenden (fumaroiden) α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure, Paradiäthylbernsteinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man führt die hochschmelzende α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 702) mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid (Syst. No. 2475) über und behandelt dieses mit Anilin in Benzol (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 320, 338). Beim Kochen des Monoanilids der niedrigschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure mit Alkali (AU., SCH.). — Blättchen (aus Eisessig). F: 183°

bis 184°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin. — Gibt beim Überhitzen sowie durch Einw. von Acetylchlorid das Anil der niedrigschmelzenden *a.a'*-Diäthyl-bernsteinsäure (Syst. No. 3201).

Monoanilid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) *a.a'*-Diäthyl-bernsteinsäure, Antidiäthylbernsteinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man führt die niedrigschmelzende *a.a'*-Diäthylbernsteinsäure (Bd. II, S. 702) mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid (Syst. No. 2475) über und behandelt dieses mit Anilin in Benzol (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 320, 338). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie durch Einw. von Acetylchlorid in das entsprechende Anil über. Wird beim Kochen mit Alkali in das Stereoisomere (S. 302)) umgewandelt. Spaltet beim Fällen aus heißer konzentrierter alkalischer Lösung kein Wasser ab.

***β*-Isopropyl-glutarsäure-monoanilid** $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der *β*-Isopropyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* **77**, 944). — Platten (aus Alkohol). F: 121°. — **Anilinsalz** $C_6H_7N + C_{14}H_{19}O_3N$. F: 124° (NOYES, DOUGHTY, *B.* **38**, 948).

sek.-n-Amyl-malonsäure-dianilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(C_3H_7)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus sek.-n-Amyl-malonsäure-diäthylester (Bd. II, S. 703) beim Kochen mit Anilin (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 351). — Nadeln. F: 219—220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

***a.a.β*-Trimethyl-glutarsäure-monoanilid** $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf die Lösung des Anhydrids der *a.a.β*-Trimethyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) in Benzol (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1189). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

***a.a.a'*-Trimethyl-glutarsäure-monoanilid** $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen der benzolischen Lösung des Anhydrids der *a.a.a'*-Trimethyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) mit Anilin (AUWERS, *A.* **292**, 224). — Nädelchen. F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin und Benzol.

***a.β.β*-Trimethyl-glutarsäure-monoanilid** $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der *a.β.β*-Trimethyl-glutarsäure in Benzol und Anilin (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1177 Anm.), beim kurzen Erhitzen (BALBIANO, *G.* **29 II**, 524). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 150—151° (B.; P., TH., *Soc.* **75**, 66). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und in Alkalicarbonaten (B.).

Monoanilid der hochschmelzenden (fumaroiden) *a*-Methyl-*a'*-isopropyl-bernsteinsäure, „trans"-*a*-Methyl-*a'*-isopropyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Benzollösungen des Anhydrids der hochschmelzenden *a*-Methyl-*a'*-isopropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 281). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei 170°.

Monoanilid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) *a*-Methyl-*a'*-isopropyl-bernsteinsäure, „cis"-*a*-Methyl-*a'*-isopropyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der niedrigschmelzenden *a*-Methyl-*a'*-isopropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzol; man dampft auf dem Wasserbade ein und läßt das zurückbleibende Öl zur Erstarrung 2 Tage im Vakuum stehen (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* **69**, 282). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153°.

Azelainsäure-dianilid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 8 g Phenylisocyanat und 6,5 g Azelainsäure (BENECH, *C. r.* **130**, 921). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 185°. Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol und Äther.

***a*-Äthyl-pimelinsäure-dianilid** $C_{21}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von *a*-Äthyl-pimelinsäure mit dem 4-fachen Vol. Anilin (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **65**, 992). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 145°.

***a*-Isopropyl-adipinsäure-monoanilid** $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus *a*-Isopropyl-adipinsäure und überschüssigem siedendem Anilin (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [4] **3**, 452). — Blättchen (aus Benzol). F: 117—118°. Ziemlich löslich in Äther.

Dianilid der höherschmelzenden α.α'-Dimethyl-pimelinsäure, Para-α.α'-dimethyl-pimelinsäure-dianilid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2]_2CH_2$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 183—184°; mäßig löslich in kaltem Alkohol und Essigester (KIPPING, *Soc.* **67**, 142, 148, 154).

Dianilid der niedrigerschmelzenden α.α'-Dimethyl-pimelinsäure, Anti-α.α'-dimethyl-pimelinsäure-dianilid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2]_2CH_2$. Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 154—155°; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, unlöslich in Ligroin (KIPPING, *Soc.* **67**, 142, 148, 155).

α.α'-Diäthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man führt das Gemisch der beiden stereoisomeren α.α'-Diäthyl-glutarsäuren (Bd. II, S. 713) mit Acetylchlorid in ein öliges Anhydrid über und behandelt dieses mit Anilin in Benzol (AUWERS, *A.* **292**, 209). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 133° bis 134°.

Sebacinsäure-dianilid $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim mehrstündigen Kochen von Sebacinsäure mit Anilin (PELLIZZARI, *G.* **15**, 553; GEHRING, *C. r.* **104**, 1452; *J.* **1887**, 1839). Man erhitzt 1 Tl. Sebacinsäure mit 2 Tln. Phenylisocyanat oder Phenylsenföl (BÉNECH, *C. r.* **130**, 921). — Schuppen (aus Alkohol). F: 198° (P.). Siedet oberhalb 360° (G.). Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in kochendem Äther (G.).

n-Hexyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der n-Hexyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin in Benzol (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1470). — Platten (aus Benzol). F: 122°.

Monoanilid der hochschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure, „trans"-α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der hochschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 665). — Krystalle (aus Benzol). F: 184—185°.

Monoanilid der niedrigschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure, „cis"-α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Dipropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 666). — Krystalle (aus Benzol). F: 101—102°.

Monoanilid der hochschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure, „trans"-α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der hochschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 667). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 147—149°.

Monoanilid der niedrigschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure, „cis"-α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der niedrigschmelzenden α-Propyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin (B., SP., *Soc.* **77**, 667). — Wurde nicht fest erhalten.

Dianilid der aktiven α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Dichlorid der aktiven α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Bd. II, S. 725) und Anilin in äther. Lösung (MARTINE, *C. r.* **136**, 459; *A. ch.* [8] **3**, 105). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther.

Monoanilid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure, „cis"-α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. F: 164° (LAWRENCE, *Chem. N.* **81**, 44).

Monoanilid der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure, „trans"-α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. F: 196° (L., *Chem. N.* **81**, 44).

Monoanilid der hochschmelzenden (fumaroiden) α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure, „trans"-α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der hochschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und Anilin (B., SP., *Soc.* **77**, 663). — Krystalle (aus Benzol). F: 201—202°.

Monoanilid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure, „cis"-α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure und Anilin (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 664; vgl. AUWERS, *A.* **262**, 173). — Krystalle (aus Benzol). F: 184—185°.

β-n-Hexyl-glutarsäure-monoanilid $C_{17}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. des Anhydrids der β-n-Hexyl-glutarsäure und Anilin in Benzollösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 95). — Krystalle (aus Benzol). F: 73°.

Thapsiasäure-dianilid $C_{28}H_{40}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_{14}H_{28}$. *B.* Beim 4-stündigen Erhitzen von Thapsiasäure (Bd. II, S. 733) mit überschüssigem Anilin im geschlossenen Rohr auf 170—180° (CANZONERI, *G.* **13**, 517). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 162—163°.

Roccellsäure-dianilid $C_{29}H_{42}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_{15}H_{30}$. *B.* Aus Roccelsäure (Bd. II, S. 734) und überschüssigem Anilin bei 180—200° (HESSE, *A.* **117**, 342). — Blättchen (aus Alkohol). F: 55,3°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Äther.

Fumarsäure-monoanilid, Fumaranilsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Fumaranilsäurechlorid (s. u.) und verd. Natronlauge (ANSCHÜTZ, *A.* **259**, 141). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Fumarsäure-dianilid mit 2 Mol.-Gew. KOH in Alkohol (BISCHOFF, *B.* **24**, 2003; vgl. indes TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1238). Aus Fumarylchlorid durch Einw. von Anilin in Äther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit warmem Wasser (TI., BA.). — F: 230—231° (A.), 233—234,5° (Zers.) (W. A. VAN DORP, G. C. A. VAN DORP, *R.* **25**, 99). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin (BI., NASTVOGEL, *B.* **23**, 2043; vgl. BI., *B.* **24**, 2002). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *B.* **24**, 2004. — Gibt mit Anilin bei 100° N-Phenyl-asparaginsäure-anil (Syst. No. 3427) (TI., BA.).

Fumarsäure-methylester-anilid, Fumaranilsäuremethylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Suspension der Fumaranilsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **17**, 200 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

Fumarsäure-chlorid-anilid, Fumaranilsäure-chlorid $C_{10}H_8O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot COCl$. *B.* Aus Anilin mit überschüssigem Fumarylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **259**, 140). — Schwefelgelbe Prismen oder Platten (aus Äther). F: 119—120°. — Wird schon durch kaltes Wasser unter Bildung der Fumaranilsäure zersetzt.

Fumarsäure-dianilid, Fumaranilid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schmelzen von Maleinanilid (VAN DORP, VAN HAARST, *R.* **19**, 316). Aus Fumarylchlorid und Anilin, beide gelöst in Äther (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 138; A., *A.* **259**, 140). Aus Äpfelsäureanilid und Essigsäureanhydrid bei 150° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2041; BI., *B.* **24**, 2002). — Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich bei 275° (A., W.) und schmilzt bei 313—314° (BI.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig (A., W.).

Fumarsäure-bis-methylanilid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 15 g Phthalylasparaginsäure (Syst. No. 3214) mit 20 g Methylanilin auf 240°; man versetzt das noch warme Gemisch mit dem gleichen Volumen Alkohol und läßt stehen; zuerst scheidet sich Phthalimid ab; erst später krystallisiert Fumarsäure-bis-methylanilid (PIUTTI, *G.* **16**, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187,5°. Löslich in Äther. — Wird von konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 170—180° in Methylanilin und Fumarsäure zerlegt.

Fumarsäure-bis-diphenylamid $C_{28}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ [1]). *B.* Aus Fumarsäure und Diphenylamin (PIUTTI, *G.* **16**, 22). Beim Erhitzen der beiden aus Phthalylasparaginsäure und Diphenylamin bei 185-190° entstehenden Verbindungen $C_{36}H_{27}O_4N_3$ (s. bei Phthalylasparaginsäure, Syst. No. 3214) für sich auf 200° oder mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 125° (P., *G.* **16**, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 275—276°. — Addiert Brom. Verliert beim Kochen mit konz. Kalilauge Diphenylamin.

Chlorfumarsäure-dianilid $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Chlorfumarsäure-dichlorid (Bd. II, S. 745) und 4 Mol.-Gew. Anilin, gelöst

---

[1]) Zur Formulierung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1609, 1611.

in Chloroform (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 143). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Unlöslich in Äther, CS_2 und Ligroin, löslich in heißem Benzol, heißem Chloroform und heißem Eisessig.

Dijodfumarsäure-dianilid $C_{16}H_{12}O_2N_2I_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CI:CI \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dijodfumarsäure-dichlorid (Bd. 11, S. 748) und Anilin in Äther (BRUCK, *B.* **29**, 848). — Nädelchen (aus Alkohol durch Wasser). Zersetzt sich bei 230°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Maleinsäure-monoanilid, Maleinanilsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Maleinanil (Syst. No. 3202) mit Barytwasser im geschlossenen Rohr auf 30—40°; man fällt die Lösung erst durch CO_2, dann durch Salzsäure (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 144; AN., *A.* **259**, 141). Durch Vermischen der Lösungen von Maleinsäureanhydrid und Anilin in absol. Äther (A., *B.* **20**, 3215). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 187—187,5° (AN., W.), 198° (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 347). Kaum löslich in Wasser (AN., W.). — Wird durch alkoh. Kalilauge in Anilin und Fumarsäure zerlegt (AN., W.). Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid hauptsächlich Monochlorsuccinanil (Syst. No. 3201) (GIUSTINIANI, *G.* **28** II, 189). Liefert mit Anilin bei 100° Phenylasparaginsäure-anil (Syst. No. 3427) (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1239).

Maleinsäure-methylester-anilid, Maleinanilsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man kocht Maleinanil (Syst. No. 3202) mit trocknem HCl-haltigem Methylalkohol (oder mit reinem Methylalkohol unter Druck), verdünnt mit Wasser und äthert aus (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **17**, 198; **18**, 363). — Krystallisiert aus Benzol in Tafeln oder Nadeln. F: 76—78,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Petroläther. — Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht erst Maleinanil, dann N-Phenyl-asparaginsäure-anil (Syst. No. 3427). Letzteres bildet sich auch durch Einw. von Anilin auf Maleinanilsäuremethylester in verd. alkoh. Lösung.

Maleinsäure-(?)-amid-anilid $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Maleinimid (Syst. No. 3202) und Anilin (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **14** I, 216). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 173—175°.

Maleinsäure-dianilid, Maleinanilid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Maleinanilsäure mit der sechsfachen Menge $POCl_3$ auf 100°; durch Zusatz von CS_2 fällt man die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2 + POCl_2(OH)$ aus; diese zersetzt man durch Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (W. A. VAN DORP, VAN HAARST, *R.* **19**, 311). — Tafeln und Prismen (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 175° (v. D., v. H.). F: 184—186° (W. A. VAN DORP, G. C. A. VAN DORP, *R.* **25**, 103). Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzol und trocknem Äther (v. D., v. H.). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Fumaranilid über (v. D., v. D.). — $C_{16}H_{14}O_2N_2 + HCl$. *B.* Man mischt methylalkoholische Lösungen von Maleinanilid und von HCl oder versetzt eine methylalkoholische Lösung der Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2 + POCl_2(OH)$ mit trocknem Äther (v. D., v. H.). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 160°; wird durch kaltes Wasser in die Komponenten gespalten (v. D., v. H.).

Brommaleinsäure-monoanilid $C_{10}H_8O_3NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wäßr. Lösung von saurem brommaleinsauren Anilin (MICHAEL, *Am.* **9**, 185). — Prismen. Unlöslich in verd. Salzsäure.

Dibrommaleinsäure-dianilid $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr:CBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Stehen von dibrommaleinsaurem Anilin mit Wasser (MICHAEL, *Am.* **9**, 189). — Tafeln. F: 138—140° [1]).

Glutaconsäure-monoanilid, Glutaconanilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin in Äther beim Kochen (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **97**, 365). — Prismen (aus Äther). F: 128—132°.

Itaconsäure-monoanilid, Itaconanilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Zusatz einer absolut-ätherischen Anilinlösung zu der Lösung von Itaconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) in absol. Äther (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* **254**, 140). — F: 151,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol. — Zerfällt beim Aufkochen mit Salzsäure oder Kalilauge in Itaconsäure und Anilin.

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienenen Arbeit von OTT wird nachgewiesen, daß das Präparat von MICHAEL nicht rein war; für die reine Verbindung wird der Schmelzpunkt 205° angegeben (*A.* **392**, 285).

Pseudoitaconanilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC\text{———}CH_2 \end{array}$ s. Syst. No. 3366.

Mesaconsäure-β-anilid, Mesacon-β-anilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)$: $CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus [Mesacon-β-anilsäure]-methyl- oder -äthylester (s. u.) beim Stehen mit alkoh. Kalilauge (ANSCHÜTZ, HAAS, SIEPLEIN, *A.* **353**, 179). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 163°. Leicht löslich in heißem Wasser (Trennung von der α-Anilsäure). — Wird durch Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 100° in Anilin und Mesaconsäure gespalten. — $AgC_{11}H_{10}O_3N$. Käsiger Niederschlag.

Mesaconsäure-α-anilid, Mesacon-α-anilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH$: $C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [Mesacon-α-anilsäure]-methyl- oder -äthylester (s. u.) mit Kalilauge (ANSCHÜTZ, HAAS, SIEPLEIN, *A.* **353**, 181). Aus Mesacon-α-anilsäure-chlorid durch verd. Natronlauge (A., SCHARFENBERG, *A.* **353**, 191). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 202° (A., H., S.). Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr wenig in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in siedendem Wasser (Trennung von der β-Anilsäure) (A., H., S.). — Wird durch Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 100° in Anilin und Mesaconsäure gespalten (A., H., S.). — $AgC_{11}H_{10}O_3N$. Käsiger Niederschlag (A., H., S.).

Mesaconsäure-α-methylester-β-anilid, [Mesacon-β-anilsäure]-methylester $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesaconsäure-α-methylester-β-chlorid (Bd. II, S. 767) und Anilin oder aus dem Silbersalz der Mesacon-β-anilsäure und CH_3I (ANSCHÜTZ, HAAS, *A.* **353**, 180). — F: 91—92°.

Mesaconsäure-β-methylester-α-anilid, [Mesacon-α-anilsäure]-methylester $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-methylester-α-chlorid mit Anilin (ANSCHÜTZ, HAAS, SIEPLEIN, *A.* **353**, 182). Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-anilid und Methylalkohol (A., SCHARFENBERG, *A.* **353**, 192). Aus dem Silbersalz der Mesacon-α-anilsäure mit CH_3I (A., H., S.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 92°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther (A., H., S.).

Mesaconsäure-α-äthylester-β-anilid, [Mesacon-β-anilsäure]-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-α-äthylester-β-chlorid mit Anilin in Chloroform (ANSCHÜTZ, SIEPLEIN, *A.* **353**, 180). — Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). F: 72°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Eisessig und heißem Petroläther, sehr wenig in kaltem Petroläther.

Mesaconsäure-β-äthylester-α-anilid, [Mesacon-α-anilsäure]-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-äthylester-α-chlorid und Anilin (ANSCHÜTZ, SIEPLEIN, *A.* **353**, 183). Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-anilid und Alkohol (A., *A.* **353**, 192). — Nadeln (aus Petroläther oder aus Chloroform + Petroläther oder aus 90%iger Essigsäure). F: 92° (A., S.; A.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, weniger löslich in Benzol, Eisessig und heißem Petroläther (A., S.).

Mesaconsäure-α-phenylester-β-anilid, [Mesacon-β-anilsäure]-phenylester $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Mesaconsäure-α-phenylester-β-chlorid (Bd. VI, S. 157) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Äther (CLARKE, *A.* **359**, 191). — Krystalle (aus Äther oder CCl_4). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, CS_2, Aceton.

Mesaconsäure-β-phenylester-α-anilid, [Mesacon-α-anilsäure]-phenylester $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-anilid und Natriumphenolat in Äther auf dem Wasserbade (CLARKE, *A.* **359**, 192). — Kryställchen (aus CCl_4). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Mesaconsäure-β-chlorid-α-anilid, [Mesacon-α-anilsäure]-chlorid $C_{11}H_{10}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Mesaconsäuredichlorid (Bd. II, S. 767) in absol. Äther mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **353**, 190). — Krystalle (aus Benzol). F: 107°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Wird durch Wasser langsam, schnell durch verd. Natronlauge in Mesacon-α-anilsäure verwandelt.

Mesaconsäure-β-amid-α-anilid, [Mesacon-α-anilsäure]-amid $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-anilid in Äther mit NH_3 (ANSCHÜTZ, *A.* **353**, 194). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Äther.

Mesaconsäure-dianilid, Mesaconanilid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man tröpfelt eine äther. Lösung von Mesaconsäure-dichlorid zu einer äther. Anilinlösung (STRECKER, *B.* **15**, 1641). — Platte seideglänzende Nadeln. F: 185,7°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser. — Zerfällt bei 268° in Anilin und Citraconanil (Syst. No. 3202).

Citraconsäure-monoanilid, Citraconanilsäure (so bezeichnet auf Grund von V. v. RICHTERS Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 11. Aufl. Bd. 1 [Bonn 1909], S. 569 und einer Privatmitteilung von ANSCHÜTZ) $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von Citraconanil (Syst. No. 3202) mit verd. wäßr. Ammoniak; nach dem Erkalten versetzt man mit Essigsäure und krystallisiert den Niederschlag aus einem Gemenge gleicher Teile Äther und $80^0/_0$igem Alkohol um, wobei zuerst reine Citraconanilsäure sich ausscheidet, während das gesamte beigemengte, unverändert gebliebene Citraconanil noch in Lösung bleibt (GOTTLIEB, *A.* **77**, 280). Aus Citraconanil durch Natronlauge oder Barytwasser (ANSCHÜTZ, *A.* **246**, 116, 119; ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* **254**, 133). Durch Vermischen der Lösungen von Citraconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und von Anilin in trocknem Äther oder Chloroform unter Kühlung (A., *A.* **246**, 116; A., REU., *A.* **254**, 135; vgl. indessen TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1236, 1240). Bei längerem Stehen einer wäßr. Lösung von saurem citraconsaurem Anilin bezw. von äquimolekularen Mengen Citraconsäure und Anilin (MICHAEL, PALMER, *B.* **19**, 1375; *Am.* **9**, 198; A., REU.). Beim Schmelzen von saurem citraconsaurem Anilin (A., REU., *A.* **254**, 132). Beim Erhitzen von β-Anilino-brenzweinsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1649) über den Schmelzpunkt (REISSERT, TIEMANN, *B.* **19**, 622; REI., *B.* **24**, 317). — Prismen (aus Alkohol). F: 175° (M., *Am.* **9**, 187 Anm.; M., P.; vgl. auch BLAND, THORPE, *Soc.* **101** [1912], 1494), 173—174° (REI., *B.* **24**, 316), 153° (A., REU., *A.* **254**, 132, 133). Unlöslich in kaltem Wasser (M., P.), sehr wenig löslich in trocknem Äther und Chloroform (A., REU.), löslich in Alkohol (M., P.); unlöslich in verd. Salzsäure, löslich in verdünnten Alkalien (M., P.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Citraconanil über (A., REU.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen CO_2, Oxalsäure und Oxanilsäure (A., *B.* **22**, 731, 747; REI., *B.* **22**, 2292). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natriumamalgam wird Brenzweinsäure-monoanilid (S. 298) erhalten (REI., *B.* **21**, 1380; **22**, 2286; A., *A.* **246**, 122). Beim Kochen der Citraconanilsäure mit Wasser tritt Zersetzung ein (G.). Die Salze der Citraconanilsäure gehen beim Erwärmen mit Wasser in citraconsaure Salze über (G.). Erhitzt man Citraconanilsäure mit Kalilauge oder Barytwasser im geschlossenen Rohr auf 100°, oder kocht man sie mit konz. Salzsäure, so erhält man Anilin und Mesaconsäure (A., REU.). — $AgC_{11}H_{10}O_3N$ (REI., *B.* **21**, 1369; **24**, 317). — $Pb(C_{11}H_{10}O_3N)_2$. Schwer löslicher Niederschlag (REI., *B.* **21**, 1369).

Citraconsäure-dianilid, Citraconanilid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man tröpfelt eine äther. Lösung von Citraconsäuredichlorid zu einer äther. Anilinlösung (STRECKER, *B.* **15**, 1641). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser. — Zerfällt bei 180° in Anilin und Citraconanil.

Chlorcitraconsäure-monoanilid, Chlorcitraconanilsäure $C_{11}H_{10}O_3NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CCl\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Chlorcitraconanils (Syst. No. 3202) mit Barytwasser bei 50—60° (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* **295**, 58). Durch Einw. von Anilin auf die äther. Lösung von Chlorcitraconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) (A., M.). — Kugelige weiße Aggregate (aus Äther). — Geht in äther. Lösung zum Teil in das Anil über. — $AgC_{11}H_9O_3NCl$.

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monoanilid $C_{11}H_{11}O_3N = H_2C<\begin{matrix}CH\cdot CO_2H\\ CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **87**, 359. — *B.* Aus dem Anhydrid der Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2476) und Anilin in Benzol (GREGORY, PERKIN, *Soc.* **83**, 787). — Sandiges Pulver oder Platten (aus Methylalkohol). F: ca. 172°. Schwer löslich in Benzol und in kaltem Methylalkohol, ziemlich leicht in siedendem Methylalkohol; löslich in verd. Kalilauge. — Zersetzt sich bei 200° in H_2O und das Anil der Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 3202).

α-Methyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Methyl-glutaconsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin bei 50—60° (FEIST, POMME, *A.* **370**, 71). — Nädelchen (aus Essigester). F: 165°.

β-Methyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methyl-glutaconsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin in Benzol (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1692). — Platten (aus Benzol). F: 143°.

Dimethylmaleinsäure-monoanilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dimethylmaleinsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) und 1 Mol.-Gew. Anilin in Chloroform (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **46**, 301). — Blättchen. F: 59—64°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

α.α-Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt cis-α.α-Dimethyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 784) mit Essigsäureanhydrid, entfernt Essigsäure und ihr überschüssiges Anhydrid durch Erhitzen auf 180°, löst das zurückbleibende ölförmige Anhydrid der Dimethylglutaconsäure in Benzol und gibt Anilin zu (PERKIN, SMITH, *Soc.* **83**, 15). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 164° (Zers.).

α.β-Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α.β-Dimethyl-glutaconsäure (Syst. No. 2476) und Anilin in Benzol (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1697). — Nadeln (aus Benzol). F: 139°.

Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-dianilid $C_{19}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_5H_8$. *B.* Beim Erhitzen des Anhydrids der Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (Syst. No. 2476) mit überschüssigem Anilin (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1957). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 222—224°.

1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monoanilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 730) mit Acetylchlorid, destilliert dessen Überschuß sowie die entstandene Essigsäure ab, löst das zurückbleibende Anhydrid der 1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) in Benzol und Petroläther und versetzt mit Anilin (PAOLINI, *G.* **30** II, 504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

β-Methyl-α-äthyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der Säure (Syst. No. 2476) und Anilin in Benzol (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1709). — Nadeln (aus Benzol). F: 129°.

β-Methyl-α-äthyliden-glutarsäure-monoanilid, Dicrotonsäure-monoanilid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Dicrotonsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin in Äther (v. PECHMANN, *B.* **33**, 3334). — Prismen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 178—179°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, wenig in Äther, Benzol, leicht in warmem Alkohol, Aceton, Eisessig.

α.α.β-Trimethyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin in Benzollösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1186). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). Schmilzt bei ca. 138° und geht hierbei in das Anil $C_6H_5 \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot C(CH_3)_2}{CO —— CH}>C \cdot CH_3$ (Syst. No. 3202) über.

1.1-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2.4)-monoanilid, Norpinsäure-monoanilid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{CH_2}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Man dampft cis-Norpinsäure (Bd. IX, S. 738) mit Acetylchlorid ab und erhitzt dann kurz mit Anilin (KERSCHBAUM, *B.* **33**, 891). — F: 212—213°.

Apocamphersäure-monoanilid, Apocampheranilsäure, Camphopyranilsäure $C_{15}H_{19}O_3N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)}{H_2C —— CH(CO_2H)}>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Apocamphersäure-anhydrid (Syst. No. 2476) mit Anilin (MARSH, GARDNER, *Soc.* **89**, 83). — Schuppen (aus Äther-Ligroin), Blättchen (aus Alkohol). F: 211° (WALLACH, v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 292; KOMPPA, *B.* **34**, 2474), 211,5° (Ko., *A.* **368**, 154), 212° (M., G.), 214—214,5° (WA., *A.* **382**, 185).

[d-Camphersäure]-β-anilid, β-Campheranilsäure $C_{16}H_{21}O_3N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)}{H_2C ——— CH(CO_2H)}>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von [d-Camphersäure]-dianilid (S. 310) mit alkoh. Kalilauge (HALLER, *C. r.* **118**, 121). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 196°. Fast unlöslich in Wasser.

[d-Camphersäure]-α-anilid, α-Campheranilsäure $C_{16}H_{21}O_3N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \quad C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)}>C(CH_3)_2$. *B.* Neben Camphersäureanil (Syst. No. 3202) beim Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit Anilin (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 191; *A.* **68**, 36). — *Darst.* Aus äquimolekularen Mengen Camphersäureanhydrid und Anilin durch mehrstündiges Kochen in Chloroform (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 341), besser durch ½-stdg. Kochen in Toluol (ABATI, GALLO, *C.* **1907** I, 246; *G.* **36** II, 822). — Nadeln (aus Chloroform oder verd. Alkohol). F: 203—204° (AU., SCH.; AB., GA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, schwerer in heißem Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin (AU., SCH.), sehr

wenig in kochendem Wasser (L., GE.). — Bei längerem Erhitzen auf 220° entsteht Camphersäureanil (AU., SCH.). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 1 Vol. Wasser) hauptsächlich Camphersäureanil (AU., SCH.). Durch andauerndes Kochen mit verd. Salzsäure oder Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°, sowie durch Salpetersäure findet Verseifung zur d-Camphersäure statt (AU., SCH.). Wird durch 10-stdg. Kochen mit 33%iger wäßr. Kalilauge in [1-Isocamphersäure]-α-anilid umgelagert (AU., SCH.). Gibt beim Digerieren mit Acetylchlorid Camphersäureanil (AU., SCH.). — $AgC_{16}H_{20}O_3N$. Etwas löslich in Wasser (L., GE.).

[d-Camphersäure]-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C - CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-dichlorid (Bd. IX, S. 754) und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin in kaltem Äther (ASCHAN, *B.* **28**, 531). Durch Erhitzen von d-Camphersäure mit Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 200° oder von [d-Camphersäure]-anhydrid (Syst. No. 2476) mit N.N'-Diphenyl-harnstoff im geschlossenen Rohr auf 200° (HALLER, *C. r.* **116**, 121). — Asbestähnliche Nadeln (aus Eisessig). F: 226° (A.), 222° (H.). Sehr wenig löslich in den meisten Mitteln (A.). — Gibt mit alkoh. Kalilauge [d-Camphersäure]-β-anilid (H.).

[l-Camphersäure]-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C - CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Camphersäure]-dichlorid und Anilin in Äther (ASCHAN, *B.* **28**, 531). — F: 226°.

[dl-Camphersäure]-α-anilid, dl-α-Campheranilsäure $C_{16}H_{21}O_3N = \begin{matrix} H_2C - C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Camphersäureanhydrid und Anilin in absolut-alkoh. Lösung (KOMPPA, *A.* **370**, 228). — Rhomboederähnliche Krystalle oder lange Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 214,5—215° (korr.). Schwer löslich in siedendem Äther, Benzol und Petroläther.

[d-Isocamphersäure]-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C - CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Man verwandelt d-Isocamphersäure (Bd. IX, S. 762) in ihr Dichlorid und setzt dieses in Äther mit Anilin um (ASCHAN, *B.* **26**, 531). — F: 201°. In Alkohol oder Eisessig leichter löslich als Camphersäuredianilid.

[l-Isocamphersäure]-α-anilid, α-Isocampheranilsäure $C_{16}H_{21}O_3N = \begin{matrix} H_2C - C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von α-Campheranilsäure (S. 309) mit konz. wäßr. Kalilauge (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 342). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 183—183,5°. Geht bei der Destillation im Vakuum größtenteils unzersetzt über, ein kleiner Teil wird in Anilin und Camphersäureanhydrid zersetzt. — Wird durch Salpetersäure zu l-Isocamphersäure und etwas d-Camphersäure verseift. Geht beim Erhitzen sowie durch Digestion mit Acetylchlorid in Camphersäureanil über.

[l-Isocamphersäure]-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C - CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Man verwandelt l-Isocamphersäure (Bd. IX, S. 762) in ihr Dichlorid und setzt dieses in Äther mit Anilin um (ASCHAN, *B.* **28**, 531). — F: 201°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Dianilid der linksdrehenden Camphencamphersäure $C_{22}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_8H_{14}$ [1]). *B.* Man führt linksdrehende Camphencamphersäure (Bd. IX, S. 765) mit PCl_5 in ihr Chlorid über und setzt dieses mit Anilin um (WALLACH, GUTMANN, *A.* **357**, 82). — F: 218°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Dianilid der inaktiven Camphencamphersäure $C_{22}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_8H_{14}$. Nädelchen. F: 210° (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 49).

Pseudocamphersäure-monoanilid, Pseudocampheranilsäure $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_8H_{14}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Pseudocamphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 41). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 208°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton.

Homocamphersäure-monoanilid, Homocampheranilsäure $C_{17}H_{23}O_3N = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Homocamphersäure-dianilid (S. 311) beim Erhitzen mit alkoh. Kali (HALLER, *C. r.* **120**, 1328). — F: 203°.

[1]) Zur Konstitution vgl. Bd. IX, S. 764 Anm.

Homocamphersäure-dianilid $C_{23}H_{28}O_2N_2$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 > C < CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; H_2C——CH_2 / CH_3. *B.* Aus rechtsdrehender Homocamphersäure (Bd. IX, S. 765) durch Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 150—170° (HALLER, *C. r.* **120**, 1328) oder durch folgeweise Einw. von PCl_5 und von Anilin (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1063). — Nadeln (aus Aceton). F: 220—221° (L.), 222—223° (H.). — Durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht Homocampheranilsäure (H.).

Homocamphersäure-anilid-nitril, Cyancampholsäure-anilid $C_{17}H_{22}ON_2$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 > C < CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; H_2C——CH_2 / CH_3. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von Cyancampholsäure (Bd. IX, S. 767) mit Phenylisocyanat auf 150° im geschlossenen Rohr (MINGUIN, *A. ch.* [6] **30**, 529). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-monoanilid, Δ^1-Tetrahydrophthalsäure-monoanilid $C_{14}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Anilin und [Δ^1-Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2477) in Aceton (PIUTTI, ABATI, *B.* **36**, 999; *G.* **33** II, 8). — Krystalle. Schmilzt langsam erhitzt bei 129—130°, rasch erhitzt bei 155°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, weniger in Benzol; leicht löslich in Natriumcarbonat. Gibt mit $FeCl_3$ schwach grünliche Färbung.

Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-monoanilid, Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure-monoanilid $C_{14}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_8\cdot CO_2H$. *B.* Beim Zugeben von Anilin zu einer warmen Lösung des [Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrids (Syst. No. 2477) in Benzol (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **97**, 304). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 190—192°.

Phthalsäure-monoanilid, N-Phenyl-phthalamidsäure, Phthalanilsäure $C_{14}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phthalsäure und 2,5 Mol.-Gew. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 599, 602). Aus äquimolekularen Mengen Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und Anilin in äther. Lösung (ANSCHÜTZ, *B.* **20**, 3215) oder in Acetonlösung (PIUTTI, ABATI, *B.* **39**, 997; *G.* **33** II, 3) bei gewöhnlicher Temperatur oder in heißer Toluollösung (R. MEYER, SUNDMACHER, *B.* **32**, 2123). Beim Erhitzen von 5 g Phthalsäureanhydrid und 7,7 g Thiocarbanilid auf 125—130° (DUNLAP, *Am.* **18**, 337). Beim Kochen von Phthalanil (Syst. No. 3210) mit wäßrigem, etwas Alkohol enthaltendem Ammoniak (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 190; *J.* **1847/49**, 605; *A.* **68**, 34), mit Barytwasser (KUHARA, FUKUI, *Am.* **26**, 457), oder beim Behandeln mit alkoh. Alkali (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 375). Prismen (aus Alkohol). F: 164° (TI., CR.), 169—169,5° (D.). Unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol, sehr wenig löslich in Aceton, unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser (D.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1577,9 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264). Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung (PI., AB.). Das Ammoniumsalz gibt mit Bleisalzen und Silbersalzen Niederschläge (LAU., GE.). — Phthalanilsäure geht beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt in Phthalanil über (LAU., GE.; D.; TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1886). Die Bildung von Phthalanil erfolgt auch beim Erhitzen mit Alkohol (TI., Ro.), mit Anilin (TI., CR., *Am.* **37**, 601, 602; TI., LOVELACE, *Am.* **38**, 648), Äthylanilin, Pyridin und Chinolin (TI., Ro.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 60° entsteht 3-Phenylimino-phthalid $C_6H_4 < \frac{C(:N\cdot C_6H_5)}{CO} > O$ (Syst. No. 2479) (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 286; vgl. HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 339; KUHARA, KOMATSU, *C.* **1908** II, 982 [1])). Bei 24-stdg. Stehen des phthalanilsauren Silbers mit CH_3I in Äther in der Kälte wird Phthalanilsäure-methylester (S. 312) gebildet (v. D. MEU., *R.* **15**, 347). Beim Kochen von Phthalanilsäure mit Phenylisocyanat in Benzol oder Toluol entstehen N.N'-Diphenyl-harnstoff und Phthalsäureanhydrid (ABATI, GALLO, *C.* **1907** I, 246; *G.* **36** II, 818). α- bezw. β-Naphthylamin geben bei 100° die entsprechenden Naphthylphthalamidsäuren $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1717 bezw. 1727) (TI., Ro.).

$Ba(C_{14}H_{10}O_3N)_2$. Krystalle (KUHARA, FUKUI, *Am.* **29**, 457). — **Methylaminsalz** $CH_5N + C_{14}H_{11}O_3N$. *B.* Aus Phthalanilsäure und Methylamin in absol. Alkohol (KOMATSU, *C.* **1909** II, 983). Nadeln. F: 115°. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. — **Anilinsalz** $C_6H_7N + C_{14}H_{11}O_3N$. *B.* Aus Phthalanilsäure und Anilin in absol. Alkohol (Ko.). Krystalle. F: 124—125°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* **50** [1928], 474.

Phthalsäure-methylester-anilid, Phthalanilsäure-methylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von gleichen Teilen phthalanilsaurem Silber und CH_3I in Äther in der Kälte (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 347). Entsteht neben dem Hydrochlorid des Phthalanilsäure-isomethylesters (S. 313) beim Auflösen von salzsaurem 3-Phenylimino-phthalid $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_5)}{CO}>O$ (Syst. No. 2479) in Methylalkohol und Versetzen der abgekühlten Lösung mit wasserfreiem Äther, wobei sich nur salzsaurer Isomethylester abscheidet; man schüttelt die abfiltrierte Lösung wiederholt mit Wasser und verdunstet die abgehobene äther. Lösung (v. D. M., *R.* **15**, 343, 347). In geringer Menge durch Erhitzen von Phthalanil mit Methylalkohol am Rückflußkühler oder bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohre (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1899** I, 251; *R.* **19**, 365). — Nadeln (aus absol. Äther). Nadeln mit 2 Mol. $CH_3\cdot OH$ (aus Methylalkohol). F: 111—113,5° (v. D. M.), 110—115° (H., v. D.). Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Ligroin; unlöslich in verd. Salzsäure (v. D. M.). — Wird durch 5%ige Natronlauge in der Wärme zu Phthalanilsäure verseift (v. D. M.). Zerfällt beim Kochen der methylalkoholischen Lösung größtenteils wieder in Phthalanil und $CH_3\cdot OH$ (H., v. D.).

Phthalsäure-amid-anilid, N-Phenyl-phthalamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1651,1 Cal (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

Phthalsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-phthalamid, Phthalanilid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Phthalsäure und Anilin in der Wärme (TINGLE, CRAM, *Am.* **37**, 600). Aus Phthalylchlorid und überschüssigem Anilin in alkoh. Lösung unter Kühlung mit Kältegemisch (ROGOW, *B.* **30**, 1442) oder in äther. Lösung bei —10° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 342; DUNLAP, CUMMER, *Am. Soc.* **25**, 615). Beim Kochen von salzsaurem Phthalanilsäure-isomethylester (S. 313) mit Wasser (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 345). Beim Versetzen einer Suspension von salzsaurem 3-Phenylimino-phthalid $C_6H_4<\frac{C:N\cdot C_6H_5}{CO}>O$ (Syst. No. 2479) in Äther mit Anilin (v. D. M., *R.* **15**, 345 Anm.). — Nadeln (aus Nitrobenzol, Alkohol oder Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 231° (R.), 245—250° (H., v. D.), 251° bis 252° (v. D. M.). Sehr wenig löslich in Chloroform, kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Essigester (R.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2383,2 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265). — Wird beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr in Phthalanil, Phthalsäure und Anilin gespalten (H., v. D.). Gibt beim Kochen mit 95%iger Essigsäure Phthalanil (R.).

Halborthophthalsäure-dianilid (?) $C_{20}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid + 4 Mol.-Gew. Anilin in 95%igem Alkohol bei —10°, neben Phthalanilid und Phthalanil (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1909** II, 982). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Alkohol. Verhält sich wie eine zweibasische Säure. — Wird beim Erhitzen mit HCl in Anilin, Phthalanil und Phthalsäure gespalten. Gibt unter Einw. von wasserentziehenden Mitteln, wie PCl_5, Acetylchlorid, P_2O_5, die Verbindung $C_{20}H_{14}ON_2$ (Bd. IX, S. 808). Zersetzt sich leicht beim Behandeln mit heißem Alkohol, Essigsäure oder Alkali oder beim Erhitzen auf 100° in Anilin und Phthalanil. — $Ag_2C_{20}H_{16}O_3N_2$. Krystalle. — $BaC_{20}H_{16}O_3N_2$. Schwachgelbliche Krystalle.

[3-Nitro-phthalsäure]-monoanilid $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [3-Nitro-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3220) durch Barytwasser (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 749). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Bildung des Anils. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Die Lösungen sind gegen Lackmus sauer.

[3-Nitro-phthalsäure]-dianilid $C_{20}H_{15}O_4N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen der 3-Nitro-phthalsäure mit der 4-fachen Gewichtsmenge Anilin, neben Aminoazobenzol (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **37**, 2610). Man versetzt eine auf —8° abgekühlte äther. Lösung von 3-Nitro-phthalylchlorid (Bd. IX, S. 827) allmählich mit kalter äther. Anilinlösung, so daß die Temperatur —5° nicht übersteigt (CHAMBERS, *Am. Soc.* **25**, 610). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 211—212° (CH.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Eisessig (CH.). — Wird durch kochendes Wasser und kalte Natronlauge nicht verändert, durch heiße Alkalilösungen unter Anilinbildung zersetzt (CH.).

[4-Nitro-phthalsäure]-monoanilid $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Nitro-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3220) durch Barytwasser (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 757). — Hellgelbe Krystalle. Schmilzt bei 181° unter Bildung des Anils. Leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Die Lösungen sind gegen Lackmus sauer.

Phthalsäure-bis-methylanilid, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-phthalamid, N.N'-Dimethyl-phthalanilid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Methylanilin in Alkohol unter Kühlen (ROGOW, *B.* **30**, 1443). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177—177,5°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, schwer in kaltem Alkohol.

Phthalsäure-mono-äthylanilid, N-Äthyl-N-phenyl-phthalamidsäure, N-Äthyl-phthalanilsäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Lösen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid in 2 Mol.-Gew. Äthylanilin (PIUTTI, *G.* **13**, 545; *A.* **227**, 185). — Krystalle. Schwerer als Wasser und darin etwas löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther usw. Wird von konz. Salzsäure in Äthylanilin und Phthalsäure gespalten. — $Cu(C_{16}H_{14}O_3N)_2$ (bei 90°). Hellblaues Pulver. Etwas löslich in kaltem Wasser. Schmilzt in kochendem Wasser zu einem grünen Harze. Verliert schon bei 100° Äthylanilin. Zerfällt in höherer Temperatur in Äthylanilin und Phthalanil. — Äthylanilinsalz $C_8H_{11}N + C_{16}H_{15}O_3N$. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Äthylanilin in wenig Alkohol ein (PIUTTI). Harzig. Sehr löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Äther. Geht bei 200° in Phthalsäure-bis-äthylanilid über.

Phthalsäure-bis-äthylanilid, N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-phthalamid, N.N'-Diäthyl-phthalanilid $C_{24}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen des Äthylanilinsalzes des Phthalsäure-mono-äthylanilids auf 200° (PIUTTI, *G.* **13**, 547; *A.* **227**, 187). Aus Phthalsäureanhydrid und Äthylanilin (PIUTTI). — Prismen (aus Äther). F: 140,5° bis 141,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, in Äther und Benzol; unlöslich in wäßr. Kalilauge, löslich in alkoh. Kalilauge. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht verändert. Wird durch Schmelzen mit Kali in Äthylanilin und Phthalsäure gespalten.

Phthalsäure-mono-diphenylamid, N.N-Diphenyl-phthalamidsäure $C_{20}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Diphenylaminsalz entsteht durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und Diphenylamin und folgendes ca. 1-stdg. Erhitzen auf 250°; man löst das Produkt in wenig warmem Alkohol, fällt aus der Lösung durch Ammoniak Diphenylamin und dampft das Filtrat ein, wobei sich Diphenylphthalamidsäure ausscheidet (PIUTTI, *G.* **13**, 549; *A.* **227**, 190). — Warzen oder Prismen (aus Alkohol). F: 147—148° (P.), 151° (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1162). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol (P.), wenig löslich in Benzol und Toluol (T., B.). — Liefert beim Kochen mit Äthylanilin das Diphenylaminsalz der Äthylphenylphthalamidsäure (P.). — $AgC_{20}H_{14}O_3N$. Krystallpulver (P.).

Phthalsäure-bis-diphenylamid, N.N.N'.N'-Tetraphenyl-phthalamid $C_{32}H_{24}O_2N_2 = [(C_6H_5)_2N \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Diphenylamin (LELLMANN, *B.* **15**, 830) beim Erhitzen bis auf 140° (PIUTTI, *G.* **14**, 470). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Diphenylamin (PIUTTI, *G.* **13**, 551; *A.* **227**, 192). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol). F: 238° (L.), 238—238,5° (P., *G.* **13**, 551; *A.* **227**, 192). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol und in heißem Äther (P., *G.* **13**, 551; *A.* **227**, 192). — Wird durch konz. Kalilauge beim Kochen verseift (P., *G.* **13**, 551; *A.* **227**, 192). Einwirkung von PCl_5: P., *G.* **14**, 470.

Phthalsäure-mono-[phenyliminomethyläther] bezw. **3-Methoxy-3-anilino-phthalid** $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot N{:}C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4 \langle \frac{C(NH \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_3)}{CO} \rangle O$, **Phthalanilsäure-isomethylester.** *B.* Bildung des Hydrochlorids s. bei Phthalanilsäuremethylester (S. 312); man zersetzt das Hydrochlorid durch kaltes Wasser, löst den gefällten Ester in Alkohol und fällt mit Wasser (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 343). — Zersetzt sich gegen 123° unter Bildung von Phthalanil. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. — $AgC_{15}H_{12}O_3N$. Krystalle. — $C_{15}H_{13}O_3N + HCl$. Krystalle. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich Phthalanilid ab.

Isophthalsäure-dianilid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Isophthalsäure mit Phenylisocyanat auf 150—160° (HALLER, *C. r.* **120**, 1329). — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 250°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Terephthalsäure-anilid-nitril, [4-Cyan-benzoesäure]-anilid $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Bei der Oxydation von [4-Cyan-benzyl]-anilin (Syst. No. 1905) in Aceton mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (O. FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] **80**, 106). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, weniger löslich in Ligroin.

Phenylmalonsäure-dianilid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO]_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 854) mit 2 Mol.-Gew. Anilin (WISLICENUS, GOLDSTEIN, *B.* **29**, 2603). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 201—202°.

Phenylmalonsäure-anilid-nitril, Phenylcyanacetanilid $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Phenylcyanessigsäureäthylester (Bd. IX, S. 854) (HESSLER, *Am.* **39**, 75). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 136°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-methylester-α-anilid, Phenylbernsteinsäure-methylester-anilid vom Schmelzpunkt 98°, Phenylbernstein-α-anilid-β-säure-methylester (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man führt Phenylbernsteinsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 92° (Bd. IX, S. 866) durch Behandeln mit PCl_3 bei 60—70° in das entsprechende Methylesterchlorid über und behandelt dieses in äther. Lösung mit Anilin (A., *A.* **354**, 131, 138). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 96°.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-methylester-β-anilid, Phenylbernsteinsäure-methylester-anilid vom Schmelzpunkt 149°, Phenylbernstein-β-anilid-α-säure-methylester (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man führt Phenylbernsteinsäuremonomethylester vom Schmelzpunkt 102° (Bd. IX, S. 866) durch 1-stdg. Erwärmen mit PCl_3 auf 60—70° in das Methylesterchlorid über und behandelt dieses in Äther mit Anilin (A., *A.* **354**, 131, 137). Aus dem Silbersalz des Phenylbernsteinsäure-monoanilids vom Schmelzpunkt 170° (s. o.) und CH_3I (A., *A.* **354**, 137). — Nadeln (aus Äther). F: 149°.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-anilid, Phenylbernsteinsäure-monoanilid vom Schmelzpunkt 175°, Phenylbernstein-α-anilid-β-säure (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Methylester (F: 96°) (s. u.) durch Verseifung mit der berechneten Menge Kalilauge (A., *A.* **354**, 137). — F: 175°. — Geht beim Erwärmen mit Acetylchlorid in Phenylsuccinanil (Syst. No. 3221) über.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-anilid, Phenylbernsteinsäure-monoanilid vom Schmelzpunkt 170°, Phenylbernstein-β-anilid-α-säure (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und Anilin in Chloroform (A., *A.* **354**, 136) oder Benzol (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1367). Aus dem zugehörigen Methylester (F: 149°) (s. u.) durch 1 Mol.-Gew. Kalilauge (A.). — Krystalle (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Essigester). F: 169° bis 170° (A.), 170—171° (H., L.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, fast unlöslich in Petroläther (H., L.). — Geht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (H., L.) oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (A.) in Phenylsuccinanil (Syst. No. 3221) über. — $AgC_{16}H_{14}O_3N$ (A.).

Phenylbernsteinsäure-dianilid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7,5 g Phenylsuccinylchlorid (Bd. IX, S. 866) und 6 g Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 139). — F: 222°. Unlöslich in Äther, Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in konz. Schwefelsäure.

Benzylmalonsäure-monoanilid $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzyl-acetyl-malonsäure-äthylester-anilid, erhalten aus Benzylacetessigester (Bd. X, S. 710) und Phenylisocyanat in Gegenwart von Alkalien, bei der Verseifung durch Alkalien (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4633). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Hydrozimtsäureanilid (S. 277).

β-Phenyl-glutarsäure-monoanilid $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-α-carbäthoxy-glutarsäure-anil $C_6H_5\cdot HC{<}{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO \atop CH_2 \text{———} CO}{>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3367) durch Verseifen mit kalter Kalilauge und Erhitzen des entstandenen Produktes (HERRMANN, VORLÄNDER, *C.* **1899 I**, 731). Aus dem Anhydrid der β-Phenyl-glutarsäure (Syst. No. 2479) und Anilin (H., V., *C.* **1899 I**, 730) in Benzol (AVERY, BOUTON, *Am.* **20**, 513). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171° (H., V.), 168° (A., B.). Leicht löslich in Na_2CO_3 (H., V.). — $AgC_{17}H_{16}O_3N$ (A., B.).

β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure-monoanilid $C_{17}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [β-(3-Nitro-phenyl)-glutarsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und Anilin in Benzol (AVERY, GEBL, *Am.* **28**, 54). — Krystalle. F: 160°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Petroläther. — $AgC_{17}H_{15}O_5N_2$. Weiß, gelatinös. Unter 100° beständig, schwärzt sich aber schnell bei 120°. Am Licht ziemlich beständig.

β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure-monoanilid $C_{17}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [β-(4-Nitro-phenyl)-glutarsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und Anilin in heißer Benzollösung (AVERY, BEANS, *Am.* **28**, 58). — Scheidet sich aus verd. Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 120—121° aus, aus Benzol in hellgelben Nadeln,

welche bei 105° unter Benzolabgabe schmelzen. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Verbindung vom Schmelzpunkt 203°. — $AgC_{17}H_{15}O_5N_2$. Weiß, gelatinös. Beständig bei 120° und gegen Licht.

m-Tolubenzylmalonsäure-dianilid, m-Xylylmalonsäure-dianilid $C_{23}H_{22}O_2N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. m-Xylylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 883) (Poppe, *B.* **23**, 111). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 188°.

β-p-Tolyl-glutarsäure-monoanilid $C_{18}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [β-p-Tolyl-glutarsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und Anilin in Benzol (Avery, Parmelee, *Am.* **28**, 57). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—196°. — $AgC_{18}H_{18}O_3N$.

β-[3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-glutarsäure-monoanilid $C_{18}H_{17}O_7N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Anilin auf eine Lösung des [β-(3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl)-glutarsäure]-anhydrids (Syst. No. 2479) in Aceton (Avery, Upson, *Am. Soc.* **30**, 1427). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 169—170°.

β-Phenyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{17}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem [β-Phenyl-glutaconsäure]-anhydrid (Syst. No. 2480) und der halben Gewichtsmenge Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (Feist, Pomme, *A.* **370**, 78). — Krystalle (aus Essigester). F: 174°. — $Ba(C_{17}H_{14}O_3N)_2 + 4H_2O$. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

β-Benzal-glutarsäure-monoanilid $C_{18}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit [β-Benzal-glutarsäure]-anhydrid (Syst. No. 2480) (Müller, *B.* **39**, 3591). — Blättchen (aus Alkohol). F: 90°.

β-Styryl-glutarsäure-monoanilid, „Cinnamenylglutarsäure-monoanilid" $C_{19}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des [β-Styryl-glutarsäure]-anhydrids (Syst. No. 2480) mit Anilin in Benzol (Vorländer, Gröbel, *A.* **345**, 212). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Sintert bei 139°, schmilzt bei 142°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Benzol.

Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)-dianilid $C_{24}H_{18}O_2N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_{10}H_6$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (erhalten durch Erhitzen der Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6) (Bd. IX, S. 921) mit PCl_5) in heißem Anilin (Kaufler, Thien, *B.* **40**, 3261). — Blättchen (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 320°. Schwer löslich in heißem Anilin.

Naphthalin-dicarbonsäure-(2.7)-dianilid $C_{24}H_{18}O_2N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_{10}H_6$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (erhalten durch Erhitzen der Naphthalin-dicarbonsäure-(2.7) mit PCl_5) und heißem Anilin (K., Th., *B.* **40**, 3261). — Schüppchen (aus Anilin). F: 297° bis 298°. Ziemlich löslich in heißem Anilin.

Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4')-dianilid $C_{27}H_{22}O_2N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4)_2CH_2$. *B.* Aus dem Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4')-dichlorid (Bd. IX, S. 929) und Anilin in äther. Lösung (Limpricht, *A.* **309**, 120). — Nadeln (aus Aceton). F: 227°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen das Anil (Syst. No. 3225).

α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{22}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von [α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure]-anil (Syst. No. 3225) mit Barytwasser (Anschütz, Bendix, *A.* **259**, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°.

Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-dianilid $C_{28}H_{24}O_2N_2$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus dem Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid (Bd. IX, S. 934) und Anilin in Benzol (C. Fischer, Wolffenstein, *B.* **37**, 3218). — Amorph. Wärmeempfindlich.

α.β-Diphenyl-glutarsäure-monoanilid $C_{23}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α.β-Diphenyl-glutarsäure (Bd. IX, S. 939) mit Acetylchlorid, dampft das überschüssige Acetylchlorid ab und setzt das Reaktionsprodukt mit Anilin in Alkohol um (Avery, Mc Dole, *Am. Soc.* **30**, 598). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230—232°. Löslich in Äther und Alkohol.

β-Truxineäure-monoanilid[1]), „*β*-Truxillsäure-monoanilid" $C_{24}H_{21}O_3N$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC—CH—CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Beim Stehen einer kalten konz. alkoh. Lösung von *β*-Truxinsäure-anil (Syst. No. 3226) mit alkoh. Kali (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* **26**, 837). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 197°. — $Ba(C_{24}H_{20}O_3N)_2$ (bei 120°).

γ-Truxillsäure-monoanilid $C_{24}H_{21}O_3N$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ HO_2C\cdot HC—CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von *γ*-Truxillsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) mit Anilin (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* **26**, 838). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220°. Löslich in kalter Sodalösung. — Bariumsalz. Nadeln. Mäßig löslich in Wasser.

γ-Truxillsäure-dianilid $C_{30}H_{26}O_2N_2$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC—CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Entsteht bisweilen bei der Darstellung von *γ*-Truxillsäure-monoanilid (s. o.) und wird von diesem durch Soda getrennt (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* **23**, 838). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 255°.

Methan-tricarbonsäure-diäthylester-anilid $C_{14}H_{17}O_5N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester und Phenylisocyanat (S. 437) in Gegenwart von Alkalien (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4628, 4635). Aus Natrium-malonsäure-diäthylester und Phenylisocyanat in Alkohol (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 451) oder besser in Äther unter Kühlung (M., *B.* **38**, 32). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (M., *J. pr.* [2] **35**, 451), 124° (D., H., ST.), 126° (M., *B.* **38**, 32). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol (M., *B.* **38**, 32). Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung (D., H., ST.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali Malonsäure-monoanilid (S. 293) (D., H., ST.; M., *B.* **38**, 33).

Methan-tricarbonsäure-äthylester-anilid-nitril, Cyanmalonsäure-äthylester-anilid $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Natriumcyanessigester und Phenylisocyanat in Äther; man zersetzt mit Salzsäure (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 78). — Prismen (aus Benzol). F: 145°. — $NaC_{12}H_{11}O_3N_2$. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Eisessig nicht zersetzt.

Methan-dicarbonsäurediäthylester-thiocarbonsäureanilid $C_{14}H_{17}O_4NS$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Eintragen von Phenylsenföl (S. 453)) in eine alkoh. Lösung von Natrium-malonsäure-diäthylester; man zersetzt sie durch Salzsäure (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 450). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 59,5—60,5° (M.). — Gibt mit ca. 15%iger Kalilauge Monothiomalonsäure-monoanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 294) (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 624). Liefert mit Natriumäthylat und Chloressigester in absol. Alkohol auf dem Wasserbade den 4-Oxo-2-phenylimino-thiophentetrahydrid-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester $\begin{array}{l} OC——C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ H_2C\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{array}$ (Syst. No. 2622) (R.).

Methan-dicarbonsäurediamid-thiocarbonsäureanilid $C_{10}H_{11}O_2N_3S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Eindampfen des Methan-dicarbonsäurediäthylester-thiocarbonsäureanilids in ammoniakalischer Lösung im Vakuum bei 50° (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 624). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 176—177° (Zers.). Leicht löslich in NH_3.

Methan-dicarbonsäureäthylesternitril-thiocarbonsäureanilid, Cyanmalonsäure-äthylester-thioanilid $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigester und Phenylsenföl in Alkohol; man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 626). — Scheidet sich beim Ansäuern der alkal. Lösung farblos aus; wird beim Trocknen bei 100° oder beim Krystallisieren aus heißen Mitteln gelb. Krystallisiert aus heißem Alkohol in gelben Prismen. F: 118—119°. — Liefert mit Natriumäthylat und Chloressigester in absol. Alkohol auf dem Wasserbade 4-Oxo-2-phenylimino-3-cyan-thiophentetrahydrid-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2622). — $NH_4C_{12}H_{11}O_2N_2S$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser. — $KC_{12}H_{11}O_2N_2S$. Platten. Leicht löslich in heißem Wasser.

Methan-tricarbonsäure-diäthylester-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{20}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Carbodiphenylimid $C_6H_5\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$ (S. 449)

[1]) Zu dieser Bezeichnung vgl. Bd. IX, S. 951 Anm. 1.

und Malonester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat in Alkohol (TRAUBE, EYME, *B.* **32**, 3177, 3178). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 167°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Methan - dicarbonsäurediäthylester - [isothiocarbonsäureanilid - S - benzyläther] $C_{21}H_{23}O_4NS = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methan-dicarbonsäurediäthylester-thiocarbonsäureanilid, Natriumäthylat und Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbade (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 625). — Prismen (aus heißem Petroläther). F: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ammoniak und Kalilauge. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure in Anilin und Benzylmercaptan (Bd. VI, S. 453).

Methan - dicarbonsäureäthylesternitril - [isothiocarbonsäureanilid - S - benzyläther], Cyanmalonsäure - äthylester - [isothioanilid - S - benzyläther] $C_{19}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methan-dicarbonsäureäthylesternitril-thiocarbonsäureanilid, Natriumäthylat und Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbade (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 627). — Prismen (aus Petroläther). F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Tricarballylsäure-monoanilid $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_5(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der Tricarballylsäure $HO_2C \cdot C_3H_5 <^{CO}_{CO}> O$ (Syst. No. 2620) und Anilin in Äther (EMERY, *B.* **24**, 599; BERTRAM, *B.* **38**, 1620). — **Anilinsalz** $C_6H_7N + C_{12}H_{13}O_5N$. Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (B.). — $Ag_2C_{12}H_{11}O_5N$ (E.).

Tricarballylsäure-trianilid $C_{24}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. Tricarballylsäuretrichlorid (Bd. II, S. 816) mit 6 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (EMERY, *B.* **22**, 2922). — Nädelchen (aus siedendem Nitrobenzol). F: 252°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Butan-$\alpha.\alpha.\delta$-tricarbonsäure-α-anilid, α-Carboxy-adipinsäure-α-anilid $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α-Carbäthoxy-adipinsäure-α-anilid (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. Alkali (DIECKMANN, *A.* **317**, 62). — Nadeln (aus viel heißem Wasser). F: 177°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen auf Schmelztemperatur Adipinsäure-monoanilid (S. 298). Liefert beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge α-Carboxy-adipinsäure (Bd. II, S. 819).

Butan-$\alpha.\alpha.\delta$-tricarbonsäure-α-äthylester-α-anilid, α-Carbäthoxy-adipinsäure-α-anilid $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt das Kondensationsprodukt aus molekularen Mengen Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 597) und Phenylisocyanat an feuchter Luft stehen (DIECKMANN, *A.* **317**, 61). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 148—150°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol. Alkali α-Carboxy-adipinsäure-α-anilid.

Pentan - $\alpha.\alpha.\varepsilon$ - tricarbonsäure - α - anilid, α - Carboxy - pimelinsäure - α - anilid $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.1)-äthylester-anilid (Syst. No. 1654) beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. methylalkoholischen Kalis (DIECKMANN, *A.* **317**, 105). — Nädelchen (aus viel heißem Wasser). F: 165° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol.

Monoanilid der linksdrehenden Camphoronsäure (Bd. II, S. 837) $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_2(CH_3)_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der linksdrehenden Camphoronsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2C & \text{——} CO \\ | & \\ HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) & \cdot CO\end{matrix} > O$ (Syst. No. 2620) und Anilin in Benzollösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1192 Anm.). — F: 147—148°.

Monoanilid der inaktiven Camphoronsäure (Bd. II, S. 839) $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_2(CH_3)_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der inaktiven Camphoronsäure und Anilin in Benzollösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **71**, 1192). — Krystalle (aus wenig heißem Alkohol durch die 3-fache Menge Benzol). F: 149° (Zers.).

Monoanilid der Homocamphoronsäure (Bd. II, S. 842) $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(CH_3)_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Zugeben der berechneten Menge Anilin zu der heißen Lösung des Anhydrids der Homocamphoronsäure $HO_2C \cdot C_4H_4(CH_3)_3 <^{CO}_{CO}> O$ (F: 86—87°) (Syst. No. 2620) in wenig Benzol (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **75**, 999). — Nadeln (aus Essigester durch Benzol). F: 98—100° (Zers.). Wenig löslich in Chloroform, Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

α-Propylen-α.β.γ-tricarbonsäure-γ-anilid, Aconitsäure-monoanilid $C_{12}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Anhydrid der Aconitsäure $HO_2C\cdot CH{:}C\cdot CO$ / $H_2C\cdot CO$ >O (Syst. No. 2620) und 1 Mol.-Gew. Anilin in Äther (BERTRAM, *B.* **38**, 1615). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (Zers.) (BLAND, THORPE, *Soc.* **101** [1912], 1494 Anm.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Essigester, fast unlöslich in Äther, Benzol (BE.). — Liefert beim Erhitzen auf 170—180° unter 12 mm Druck Citraconanil (Syst. No. 3202) (BE.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_{11}O_5N$. Weiße Blättchen (aus Methylalkohol). F: 107—108°; schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther, Benzol (BE.). Gibt beim Aufbewahren Anilin ab (BE.). Beim Behandeln mit Methylalkohol + Chlorwasserstoff entsteht Aconitsäure-methylester-anil $CH_3\cdot O_2C\cdot CH{:}C\cdot CO$ / $H_2C\cdot CO$ >$N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3367) (BE.).

Aconitsäure-dianilid vom Schmelzpunkt 188—189° $C_{18}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_3H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen einer wäßr. Lösung von Aconitsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin (MICHAEL, *Am.* **9**, 193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°; unlöslich in Wasser, mäßig löslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in konz. Salzsäure (RUHEMANN, *Soc.* **91**, 797 Anm.), unlöslich in verd. Salzsäure, löslich in Alkalien (M.).

Aconitsäure-dianilid vom Schmelzpunkt 199—200° $C_{18}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_3H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus Xanthoxalanil $C_6H_5\cdot N<$ $CO\cdot CH_2$ $CO\cdot CO$ / $CO\cdot C{=\!=}C{-}CO$ $>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3633) beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **88**, 1850). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 199—200° (R., *Soc.* **89**, 1850). Unlöslich in konz. Salzsäure (RUHEMANN, *Soc.* **91**, 797 Anm.).

γ-Amylen-α.γ.δ-tricarbonsäure-γ oder δ-anilid, Monoanilid der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. II, S. 854) $C_{14}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H){:}C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3){:}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus dem Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CO$ / $CH_3\cdot C\cdot CO$ >O (Syst. No. 2620) und Anilin in absol. Äther beim Erwärmen; man erhält die freie Anilsäure durch Kochen mit Wasser (KÜSTER, *H.* **54**, 543). — Krystalle (aus Wasser). F: 110°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Hämatinsäureanil $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{-}CO$ / $CH_3\cdot C{-}CO$ >$N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3367). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{14}H_{15}O_5N$. Krystalle. F: 86—87°.

γ-Amylen-α.γ.δ-tricarbonsäure-α-methylester-γ oder δ-anilid, Monoanilid des Monomethylesters der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. II, S. 854) $C_{15}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3){:}C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3){:}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen des Monomethylesters der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. II, S. 854) mit Anilin in Benzol, neben Hämatinsäure-methylester-anil (Syst. No. 3367) (KÜSTER, *H.* **54**, 545). — In freiem Zustande nicht isoliert. — $NH_4C_{15}H_{16}O_5N$. Weißes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 132—133°.

Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetrakis-methylanilid $C_{34}H_{34}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO]_2CH\cdot CH[CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf das Natriumsalz des Malonsäure-bis-methylanilids (S. 294) in Benzollösung, neben Jodmalonsäure-bis-methylanilid (VORLÄNDER, HERRMANN, *B.* **31**, 1827). — Prismen. F: 231°. Löslich in siedendem Benzol, schwer in Aceton. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Bernsteinsäure.

Methylen-di-malonsäure-tetraanilid $C_{31}H_{28}O_4N_4 = [(C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH]_2CH_2$. *B.* Aus Methylendimalonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 860) und Anilin bei 150° (GUTHZEIT, JAHN, *J. pr.* [2] **66**, 6). — Krystallpulver (aus heißem verd. Alkohol). F: 255—256°. In Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

Butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure-dianilid vom Schmelzpunkt 167° $C_{20}H_{20}O_6N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_4H_6(CO_2H)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. des bei 168° schmelzenden Dianhydrids der Butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure (Syst. No. 2797) und 2 Mol.-Gew. Anilin, beide gelöst in Aceton (AUWERS, BREDT, *B.* **28**, 889). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Dianil $C_{20}H_{16}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 210—230° (Syst. No. 3629).

Butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure-dianilid vom Schmelzpunkt 187° $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_4H_6(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. des bei 248° schmelzenden Dianhydrids der Butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäure (Syst. No. 2797) mit 2 Mol.-Gew. Anilin (Au., B., *B.* **28**, 885). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt bei 187°. Fast unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Aceton und Benzol. — Beim Erhitzen auf 190° entsteht das Dianil $C_{20}H_{16}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 194—197° (Syst. No. 3629).

Äthylentetracarbonsäure-tetraanilid $C_{30}H_{24}O_4N_4$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C:C(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim 6-stdg. Kochen von Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester (Bd. II, S. 875) mit Anilin (Bischoff, *B.* **40**, 3164). — Prismen und Nadeln (aus Oxalsäurediäthylester). Erweicht bei 264° und schmilzt bei 270° unter Zersetzung. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

α-Propylen-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-α.γ-diäthylester-γ-anilid, α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-α.γ-diäthylester-α-anilid $C_{17}H_{19}O_7N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die entsprechenden Salze entstehen bei der Einw. von verd. wäßr. Natronlauge oder von verd. wäßr. Ammoniak auf 6-Phenylimino-cumalindihydrid-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:CH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \quad\quad OC\cdot O\cdot C:N\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 2622) (Guthzeit, Eyssen, *J. pr.* [2] **80**, 55). — $NH_4C_{17}H_{18}O_7N$. Unlöslich in Wasser. Gibt mit HCl das Ausgangsmaterial zurück. — $NaC_{17}H_{18}O_7N$. Gelb. Fast unlöslich in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform. Liefert mit Salzsäure den Ausgangskörper zurück.

α-Propylen-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-α.γ.γ-triäthylester-α-anilid, α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-α.α.γ-triäthylester-γ-anilid $C_{19}H_{23}O_7N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Schütteln von 3 g 6-Äthoxy-cumalin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 2626), gelöst in wenig Benzol, mit 3 g Anilin, gelöst in 300 g absol. Äther (Band, *A.* **285**, 140). — Gelbes Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Gebt beim Erhitzen in 2.6-Dioxo-1-phenyl-pyridintetrahydrid-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=\!=}CH{-\!-}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \quad\quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$ (Syst. No. 3369) über.

Isobutanhexacarbonsäure-äthylester-pentaanilid, Methin-tri-malonsäure-äthylester-pentaanilid $C_{42}H_{39}O_7N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH[CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2]_2$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 15 g Isobutanhexacarbonsäure-hexaäthylester (Bd. II, S. 884) mit 45 g Anilin auf 150° neben Malonsäure-dianilid (Coutelle, *J. pr.* [2] **73**, 62). — Schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 246—247°.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und Kohlensäure.

a) Carbanilsäure.

Phenylcarbamidsäure, Carbanilsäure, Anilinoameisensäure $C_7H_7O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen durch Einw. von zwei oder mehr Äquivalenten Alkali auf Benz-chloramid (Bd. IX, S. 268) (Mohr, *J. pr.* [2] **73**, 229, 235) oder bei der Einw. kalter verd. Alkalien auf Phenylisocyanat (S. 437) (M., *J. pr.* [2] **73**, 177). Das Calciumsalz entsteht bei der Einw. von CO_2 auf Calciumdianilid (S. 116) (Erdmann, van der Smissen, *A.* **361**, 51). — $Ca(C_7H_6O_2N)_2$. Weißes Pulver; gibt bei der trocknen Destillation N.N′-Diphenyl-harnstoff (S. 352) (E., v. d. S.). — Bariumsalz. *Darst.*: M., *J. pr.* [2] **73**, 180. Ist krystallwasserhaltig und liefert beim Erhitzen auf 100—110° fast reines $BaCO_3$. Beim Zusetzen von Säuren zur wäßr. Lösung erfolgt Zerfall in Anilin und CO_2.

b) Derivate der Carbanilsäure, die lediglich durch funktionelle Veränderung der CO_2H-Gruppe entstanden sind.

α) Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

Carbanilsäure-methylester, Phenylurethylan $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Benzchloramid (Bd. IX, S. 268) (Jeffreys, *Am.* **22**, 18) oder Benzbromamid (Folin, *Am.* **19**, 324) mit methylalkoholischem Natriummethylat. Durch Einw. von Chlor oder Brom und methylalkoholischem Natriummethylat auf Benzamid (Je., *Am.* **22**, 20). Aus dem Kaliumsalz des Benzhydroxamsäure-acetats (Bd. IX, S. 303) oder -benzoats

bei längerem Kochen mit Methylalkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 193). Beim Durchschütteln von Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) mit etwas überschüssigem Anilin in Wasser (HENTSCHEL, *B.* **18**. 978). Aus Phenylisocyanat (S. 437) und Methylalkohol (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 17; *B.* **3**, 654). — Blättchen (aus Alkohol). Rhombisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 26). F: 47° (HE., *B.* 18, 978). D^{19}: 1,251 (J.). — Erwärmt man den Ester mit konz. Schwefelsäure und fügt dann viel Bromwasser hinzu, so entsteht N·[2.4-Dibrom-phenyl]-urethylan (Syst. No. 1670); versetzt man die schwefelsaure Lösung des Esters mit konz. Salpetersäure, so entsteht 2.4.2'.4'-Tetranitro-carbanilid $CO[NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$ (Syst. No. 1671) (HE., *J. pr.* [2] **34**, 423, 426). Liefert mit rauchender Schwefelsäure N-Carbomethoxy-sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (HE., *B.* **18**, 979; *J. pr.* [2] **34**, 423; vgl. NOELTING, *B.* **21**, 3154). Erhitzt man Carbanilsäure-methylester mit dem doppelten Gewicht Kalk auf ca. 260°, versetzt mit Wasser und treibt mit Dampf über, so erhält man ein Destillat, das Anilin, Mono- und Dimethylanilin enthält, während sich im Rückstande N.N'-Diphenyl-harnstoff findet (NOELTING, *B.* **21**, 3155).

Carbanilsäure-äthylester, Phenylurethan $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und Chlorameisensäureester (Bd. III, S. 10) (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 157). Aus Anilin, Chlorameisensäureester und Soda in Eiswasser (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 516). Aus Anilinmagnesiumjodid $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ (S. 115) und Diäthylcarbonat in Äther (BODROUX, *C. r.* **140**, 1108; *Bl.* [3] **33**, 834). Beim Behandeln von Phenylisocyanat (S. 437) mit Alkohol (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 17; *B.* **3**, 654). Aus Cyanformanilid (S. 285) durch Kochen der alkoh. Lösung oder durch alkoh. Kali oder Natriumalkoholat (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **38**, 2982). Aus äquivalenten Mengen von Anilin und Cyanameisensäureester (Bd. II, S. 547) in Gegenwart von etwas Alkohol im Druckrohr bei 100° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **10**, 207). Aus Benzamid (Bd. IX, S. 195) durch Einw. von Brom und alkoh. Natriumäthylat (JEFFREYS, *Am.* **22**, 41). Beim Kochen von Benzazid (Bd. IX, S. 332) mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 214). Aus dem Kaliumsalz des Benzhydroxamsäure-acetats oder -benzoats (Bd. IX, S. 303) bei längerem Kochen mit Alkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **308**, 193). Aus N-Nitroso-N-phenyl-urethan (Syst. No. 1666) beim Stehen an der Luft oder durch Einw. von Phenylhydrazin (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4876). Aus 1.3-Diphenyl-parabansäure-imid-(4) $OC\langle{N(C_6H_5)\cdot CO \atop N(C_6H_5)\cdot C:NH}$ (Syst. No. 3614) und alkoh. Kali (DIECK., K., *B.* **38**, 2985). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus 90%igem Alkohol). F: 51° (A. W. Ho., *B.* **3**, 654; WE.; WILL., STOLL), 51,5° (TH., PI.), 51,5—52° (WILM, WISCHIN), 52° (CU.; J.), 53° (O. SCH., *B.* **38**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 516). Siedet bei 237° unter geringer Zersetzung in Phenylisocyanat und Alkohol (A. W. Ho., *B.* **3**, 654). Kp_{14}: 152°; Kp_{17}: 157°; $D_4^{39,4}$: 1,1064 (O. SCH., *B.* **38**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 516, 523). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (WILM, WISCHIN). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 712, in Naphthalin: AU., *Ph. Ch.* **30**, 544. $n_D^{39,4}$: 1,53764 (O. SCH.). Mol.-Refraktion: O. SCH. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1128,3 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 266). — Bei der Destillation von (nicht völlig gereinigtem) Phenylurethan wurden im Destillat N.N'-Diphenyl-harnstoff (S. 352), Cyanursäure-triphenyläther (Syst. No. 3868) und eine bei 105° schmelzende Verbindung gefunden (SCHIFF, *B.* **3**, 649). Die alkoh. Lösung von Phenylurethan gibt mit $AgNO_3$ und einem Tropfen Natronlauge eine tiefrote Fällung, die nach wenigen Augenblicken schwarz wird (LEY, SCHAEFER, *B.* **35**, 1318). Farbreaktion mit NaOBr: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1422. Beim Erhitzen von Phenylurethan mit Ammoniak im geschlossenen Rohr entstehen Harnstoff und Anilin (WILM, WISCHIN). Einw. von Hydrazinhydrat: CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 209, 217. P_2O_5 spaltet in Alkohol und Phenylisocyanat (A. W. Ho., *B.* **3**, 655). Mit P_2S_5 entsteht Phenylsenföl (S. 453) (MICHAEL, PALMER, *Am.* **8**, 259). PCl_5 erzeugt Carbanilsäurechlorid (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **18**, 71; vgl. FOLIN, *Am.* **18**, 337). Bei der Destillation von Phenylurethan mit Phenolnatrium entsteht neben Phenetol N.N'-Diphenyl-harnstoff (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 499). Kondensation mit Oxalesterchlorid: DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3683, Kondensation mit Chlorameisensäureestern: DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3681. Beim Erhitzen von Phenylurethan mit Aminen $R\cdot NH_2$ entstehen die Harnstoffe $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot R$ bezw. $R\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot R$ (DIXON, *Chem. N.* **82**, 299; vgl. MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 136). — Phenylurethan war unter dem Namen Euphorin als Heilmittel im Handel (vgl. GIACOSA, *C.* **1891** I, 980). — $KC_9H_{10}O_2N$. Nädelchen. Wird durch Wasser zersetzt (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2590).

Carbanilsäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_9H_{10}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthyl]-ester (Bd. III, S. 11) und Anilin (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] **31**, 174). — Nadeln. F: 51°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wandelt sich in der Hitze in 2-Oxo-3-phenyl-oxazolidin ${H_2C\cdot CH_2 \atop O\cdot CO}\rangle N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4271) um.

Carbanilsäure-propylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäurepropylester (Bd. III, S. 11) und der äquivalenten Menge Anilin in Äther (ROEMER, *B.* **9**, 1103). — Nadeln. F: 57—59°.

Carbanilsäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Anilin und Chlorameisensäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester (Bd. III, S. 12) (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 22). — Prismen (aus Alkohol). F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Carbanilsäure-isopropylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureisopropylester (Bd. III, S. 12) und Anilin (SPICA, DE VARDA, *G.* **17**, 167). Aus Phenylisocyanat und Isopropylalkohol (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 279). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90° (G.), 42—43° [1]) (SP., DE V.).

Carbanilsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester (Bd. III, S. 12) und Anilin unter Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 20). — Krystalle. F: 73°. — Liefert mit Kalilauge 2-Oxo-5-chlormethyl-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4271).

Carbanilsäure-butylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Butylalkohol (BLAISE, *Bl.* [3] **29**, 329; BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 673). — Blättchen (aus Petroläther). F: 55—56° (BLAISE), 57° (BOU., BLANC). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther (BOU., BLANC).

Carbanilsäure-isobutylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin und Chlorameisensäureisobutylester (Bd. III, S. 12) (MYLIUS, *B.* **5**, 973). Aus Phenylisocyanat und Isobutylalkohol (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 84). — Nadeln. F: 80° (MY.), 86° (MI., C.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 216°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (MY.).

Carbanilsäure-tert.-butylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und tert. Butylalkohol (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 148; LAMBLING, *Bl.* [3] **19**, 777). — Nadeln (aus Petroläther). F: 134—135° (L.), 136° (K.). — Schwer löslich in Ligroin und kaltem Eisessig, löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform (K.).

Carbanilsäure-[diäthyl-carbin]-ester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Diäthylcarbinol (MANNICH, ZERNIK, *Ar.* **246**, 182). — F: 48—49°.

Carbanilsäure-d-amylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (Ester des reinen linksdrehenden sek.-Butyl-carbinols, Bd. I, S. 386). — *B.* Aus d-Amylalkohol und Phenylisocyanat (MARCKWALD, *B.* **37**, 1049; vgl. auch GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 396). — Krystalle (aus Ligroin). F: 30°; sehr leicht löslich; für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D$: +6,4° (c = 5), $[\alpha]_D$: +6,6° (c = 15) (M.). Gibt mit Carbanilsäure-isoamylester Mischkrystalle (M.).

Carbanilsäure-dl-amylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (Ester des reinen inakt. sek.-Butyl-carbinols, Bd. I, S. 388). *B.* Aus dl-Amylalkohol und Phenylisocyanat (MARCKWALD, NOLDA, *B.* **42**, 1585). — F: 31°. Mischungen mit Carbanilsäure-d-amylester zeigen denselben Schmelzpunkt. Bildet mit Carbanilsäure-isoamylester Mischkrystalle.

Carbanilsäure-tert.-amylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und tert.-Amylalkohol (LAMBLING, *Bl.* [3] **19**, 777). — Nadeln. F: 42°.

Carbanilsäure-isoamylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Ester des reinen Isobutylcarbinols, Bd. I, S. 392). *B.* Aus Phenylisocyanat und Isobutylcarbinol (MARCKWALD, *B.* **37**, 1049; LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 600). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55° (M.), 57—58° (L.). Bildet sowohl mit Carbanilsäure-d-amylester (M.) als auch Carbanilsäure-dl-amylester (MARCKWALD, NOLDA, *B.* **42**, 1586) Mischkrystalle.

Carbanilsäure-n-hexylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. F: 42°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 149).

Carbanilsäure-[methyl-isobutyl-carbin]-ester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methylisobutylcarbinol (SKITA, *B.* **41**, 2939). — Krystalle (aus Essigester). F: 143°.

Carbanilsäure-n-octylester $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Octanol-(1) (BLOCH, *Bl.* [3] **31**, 50) in Petroläther (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 1672; *Bl.* [3] **31**, 673). — Prismen (aus Alkohol). F: 69° (BLOCH), 74° (BOUV., BLANC). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, sehr wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (BLOCH).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] wurde der Schmelzpunkt des Carbanilsäure-isopropylesters von WEIZMANN, GARRARD, *Soc.* **117**, 328, zu 75—76° gefunden.

Carbanilsäure-[methyl-n-hexyl-carbin]-ester $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. B. Aus Phenylisocyanat und Methyl-n-hexyl-carbinol (BLOCH, *Bl.* [3] 31, 51). — Braune Flüssigkeit, erstarrt noch nicht bei —28°.

Carbanilsäure-n-nonylester $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. B. Aus n-Nonylalkohol und Phenylisocyanat (STEPHAN, *J. pr.* [2] 62, 532). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62—64° (ST.), 59° (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 138, 149; *Bl.* [3] 31, 674). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Petroläther (BOU., BL.).

Carbanilsäure-[diisobutyl-carbin]-ester $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Diisobutylcarbinol (SKITA, *B.* 41, 2941). — Krystalle (aus Essigester). F: 154°.

Carbanilsäureester des Diamylenhydrats $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{21}$. *B.* Bei 20-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Diamylenhydrat (Bd. I, S. 427) mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (KONDAKOW, Ж. 28, 803). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol + Essigester). Sublimiert bei 214°, ohne zu schmelzen.

Carbanilsäure-n-undecylester $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. B. Aus n-Undecylalkohol und Phenylisocyanat (JEFFREYS, *Am.* 22, 38; BLOCH, *Bl.* [3] 31, 51). — Nadeln. F: 62° (J.), 55—55,5° (BL.). Löslich in kaltem Petroläther und Methylalkohol, leichter in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (BL.).

Carbanilsäure-[methyl-n-nonyl-carbin]-ester $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. F: 36,5—37° (MANNICH, *B.* 35, 2144).

Carbanilsäure-n-pentadecylester $C_{22}H_{37}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und prim. n-Pentadecylalkohol (JEFFREYS, *Am.* 22, 29). — Blättchen. F: 72°.

Carbanilsäure-cetylester $C_{23}H_{39}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Cetylalkohol (Bd. I, S. 429) und Phenylisocyanat (BLOCH, *Bl.* [3] 31, 52). — Blättchen. F: 73°. Fast unlöslich in Petroläther und kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2. $Kp_{17,5}$: 244—250°.

Carbanilsäure-dokosylester $C_{29}H_{51}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{20}\cdot CH_3$. F: 86° bis 86,5° (WILLSTÄTTER, MAYER, B. 41, 1478).

Carbanilsäure-myricylester $C_{37}H_{67}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{61}$. *B.* Aus Myricylalkohol [1]) (Bd. I, S. 432) und Phenylisocyanat bei 60—70° in Chloroform- oder CCl_4-Lösung (BLOCH, *Bl.* [3] 31, 53). — Krystalle. F: 91,5°.

Carbanilsäure-cyclobutylester $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_4H_7$. *B.* Aus Cyclobutanol (Bd. VI, S. 4) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 40, 2597). — Prismen. F: 110—111°.

Carbanilsäure-[cyclopropyl-carbin]-ester $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_3H_5$. *B.* Aus Cyclopropylcarbinol (Bd. VI, S. 4) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (DEMJANOW, FORTUNATOW, B. 40, 4398). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100—104° (unscharf).

Carbanilsäure-[methyl-propenyl-carbin]-ester $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. B. Aus Methyl-propenyl-carbinol (Bd. I, S. 443) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 984). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

Carbanilsäure-[γ.γ-dimethyl-allyl]-ester $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. B. Aus γ.γ-Dimethyl-allylalkohol (Bd. I, S. 444) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 662). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 65°.

Carbanilsäure-cyclopentylester $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_9$. *B.* Aus Cyclopentanol (Bd. VI, S. 5) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (MEISER, B. 32, 2049). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132,5°.

Carbanilsäure-[2-chlor-cyclopentyl]-ester $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_8Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-cyclopentanol-(1) (Bd. VI, S. 5) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (MEISER, *B.* 32, 2052). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Petroläther). F: 107—108°. Sehr leicht löslich, außer in Ligroin.

Carbanilsäure-[dimethyl-allyl-carbin]-ester $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. B. Aus Dimethyl-allyl-carbinol (Bd. I, S. 445) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 978). — Nadeln (aus Petroläther). F: 49—50°.

---

[1]) Herkunft nicht angegeben; bezüglich der Zusammensetzung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]: HEIDUSCHKA, GAREIS, *J. pr.* [2] 99, 298, 304, 310.

Carbanilsäure-[dimethyl-isopropenyl-carbin]-ester $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Dimethyl-isopropenyl-carbinol (Bd. I, S. 446) und $C_6H_5\cdot N:CO$ unter Vermeidung von Temperaturerhöhung (C., *Bl.* [3] **35**, 973). — Nadeln (aus Petroläther). F: 103—104°.

Carbanilsäureester des 2.2-Dimethyl-buten-(3)-ols-(1) $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-buten-(3)-ol-(1) (Bd. I, S. 446) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Gegenwart von Äther (C., *Bl.* [3] **35**, 121). — Nadeln (aus Petroläther). F: 68—69°.

Carbanilsäure-cyclohexylester $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexanol (Bd. VI, S. 5) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Bouveault, *Bl.* [3] **29**, 1052). — Nadeln. F: 82,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther.

Carbanilsäure-[methyl-cyclobutyl-carbin]-ester $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_4H_7$. Krystalle (aus 80%igem Methylalkohol). F: 87,5—88° (Zelinsky, Gutt, *B.* **41**, 2432).

Carbanilsäureester des 2-Methyl-hexen-(5)-ols-(2) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-hexen-(5)-ol-(2) (Bd. I, S. 447) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Perkin, Pickles, *Soc.* **87**, 657). — Prismatische Nadeln (aus Methylalkohol). F: 82°.

Carbanilsäureester des 2.4-Dimethyl-penten-(2)-ols-(4) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4) (Bd. I, S. 448) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Courtot, *Bl.* [3] **35**, 986). — Nadeln (aus Petroläther). F: 111°.

Carbanilsäureester des 2.2.3-Trimethyl-buten-(3)-ols-(1) $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus 2.2.3-Trimethyl-buten-(3)-ol-(1) (Bd. I, S. 448) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Courtot, *Bl.* [3] **35**, 303). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73°.

Carbanilsäure-suberylester $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_{13}$. *B.* Aus Suberylalkohol (Bd. VI, S. 10) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Markownikow, Ж. **25**, 371). — Nadeln (aus 98%igem Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in absol. Alkohol und in Äther.

Carbanilsäure-[1-methyl-cyclohexyl]-ester $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 11) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **138**, 1324; *Bl.* [3] **33**, 77). — Nadeln. F: 105°.

Carbanilsäure-[2-methyl-cyclohexyl]-ester $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) (Bd. VI, S. 11) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Wallach, Franke, *A.* **329**, 375; Sabatier, Mailhe, *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 549). — Prismen. F: 103—104° (W., F.), 105° (S., M.).

Carbanilsäure-[3-methyl-cyclohexyl]-ester $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$.

a) **Derivat des linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanols-(3)** (Bd. VI, S. 12). *B.* Aus linksdrehendem 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Petroläther (Haller, March, *C. r.* **140**, 476; *Bl.* [3] **33**, 699). — Prismen (aus Petroläther und Alkohol). F: 116° bis 117° (H., M.), 118—118,5° (Gutt, *B.* **40**, 2064). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (H., M.). $[\alpha]_D^{15}$: —17° 43′ (0,3216 g in 10 ccm absol. Alkohol (H., M.).

b) **Derivat des inakt. „trans"-1-Methyl-cyclohexanols-(3)** (Bd. VI, S. 13). *B.* Aus inakt. „trans"-1-Methyl-cyclohexanol-(3) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Ligroin (Knoevenagel, *A.* **289**, 143). — Krystalle (aus Ligroin-Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol.

c) **Derivat des inakt. „cis"-1-Methyl-cyclohexanols-(3)** (Bd. VI, S. 13). *B.* Beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Phenylisocyanat und inakt. „cis"-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 13) (Knoevenagel, *A.* **297**, 153). — Krystalle (aus Alkohol + wenig Ligroin). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

d) **Derivat des inakt. 1-Methyl-cyclohexanols-(3) von Sabatier, Mailhe** (Bd. VI, S. 14). *B.* Aus dem inaktiven 1-Methyl-cyclohexanol-(3) von Sabatier, Mailhe und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **140**, 352; *A. ch.* [8] **10**, 554). — Krystalle. F: 96°.

Carbanilsäure-[4-methyl-cyclohexyl]-ester $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(4) (Bd. VI, S. 14) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (S., M., *C. r.* **140**, 352; *A. ch.* [8] **10**, 557). — Prismen. F: 125°.

Carbanilsäure-hexahydrobenzylester $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Hexahydrobenzylalkohol (Bd. VI, S. 14) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Sabatier, Mailhe, *A. ch.* [8] **10**, 536). — F: 82° (Bouveault, Blanc, *C. r.* **137**, 61; *Bl.* [3] **31**, 749; S., M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther (Bou., Bl.).

Carbanilsäure-[β-cyclobutyl-propyl]-ester $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_4H_7$. Nadeln (aus Ligroin). F: 88—89° (Kishner, Ж. **40**, 679; *C.* **1908** II, 1342).

Carbanilsäure-[1-äthyl-cyclohexyl]-ester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 16) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **138**, 1324; *Bl.* [3] **33**, 77). — Nadeln. F: 83°.

Carbanilsäure-[3.4-dimethyl-cyclohexyl]-ester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-cyclohexanol-(4) (Bd. VI, S. 17) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (S. 437) (S., M., *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 568). — Nadeln oder Blättchen. F: 119°.

Carbanilsäure-[1.3-dimethyl-cyclohexyl-(1)]-ester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus inaktivem 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 17) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (S., M., *C. r.* **141**, 21; *A. ch.* [8] **10**, 555). — Krystalle. F: 93°.

Carbanilsäure-[2.4-dimethyl-cyclohexyl]-ester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(4) (Bd. VI, S. 18) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (S., M., *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 569). — Prismen. F: 96°.

Carbanilsäure-[3.5-dimethyl-cyclohexyl]-ester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$.

a) Derivat des „cis"-1.3-Dimethyl-cyclohexanols-(5) (Bd. VI, S. 18). *B.* Beim Vermischen gleicher Gewichtsmengen Phenylisocyanat und „cis"-1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) in Ligroin (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 162). — Krystalle (aus Ligroin + Alkohol). F: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und warmem Ligroin.

b) Derivat des „trans"-1.3-Dimethyl-cyclohexanols-(5) (Bd. VI, S. 18). *B.* Aus „trans"-1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (KNOEVENAGEL, WEDEMEYER, *A.* **297**, 182 Anm. 72). — F: 107°.

Carbanilsäure-[1.4-dimethyl-cyclohexyl-(1)]-ester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 19) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 21; *A. ch.* [8] **10**, 558). — Nadeln. F: 103°.

Carbanilsäure-[2.5-dimethyl-cyclohexyl]-ester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2) (Bd. VI, S. 19) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (S., M., *C. r.* **142**, 555; *A. ch.* [8] **10**, 570). — Prismen. F: 115°.

Carbanilsäureester des 2.2-Dimethyl-3-äthyl-penten-(3)-ols-(1) (Bd. I, S. 450) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$. F: 63° (LETELLIER, *C. r.* **146**, 345).

Carbanilsäure-[1-propyl-cyclohexyl]-ester $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Propyl-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 20) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (S., M., *A. ch.* [8] **10**, 545). — Prismen. F: 82°.

Carbanilsäure-[dimethyl-cyclohexyl-carbin]-ester $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Dimethyl-cyclohexyl-carbinol (Bd. VI, S. 20) und $C_6H_5\cdot N:CO$ bei 90° (PERKIN, MATSUBARA, *Soc.* **87**, 669). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 86—87°. Leicht löslich in Methylalkohol.

Carbanilsäure-[4-methyl-1-äthyl-cyclohexyl-(1)]-ester $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanol-(4) (Bd. VI, S. 21) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 439; *A. ch.* [8] **10**, 559). — Nadeln. F: 123°.

Carbanilsäure-[2.2.5-trimethyl-cyclohexyl]-ester, Carbanilsäureester des Pulenols $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_8(CH_3)_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und dem Pulenol aus Pulegen (Bd. VI, S. 22) (WALLACH, KEMPE, *A.* **329**, 88). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92° bezw. 84—85°.

Carbanilsäure-[2-methyl-5-methoäthyl-cyclopentyl]-ester $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Derivat des Dihydrocamphorylalkohols. *B.* Aus Dihydrocamphorylalkohol (Bd. VI, S. 23) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (SEMMLER, SCHOELLER, *B.* **37**, 237). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 82°.

b) Derivat des Dihydropulegenols. *B.* Aus Dihydropulegenol (Bd. VI, S. 23) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (WALLACH, COLLMANN, THEDE, *A.* **327**, 135). — Nadeln (aus Methylalkohol + Petroläther). F: 81—82°.

Carbanilsäure-[3.3.7-trimethyl-cycloheptyl]-ester, Carbanilsäureester des Tetrahydroeucarveols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_{10}(CH_3)_3$. *B.* Aus Tetrahydroeucarveol (Bd. VI, S. 24) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 112). — Krystalle (aus Ligroin). F: 76° (WALLACH, Terpene und Campher [Leipzig 1914], S. 363). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., K.).

Carbanilsäure-[5-methyl-2-propyl-cyclohexyl]-ester $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-4-propyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 24) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 477; *Bl.* [3] **33**, 701). — Nadeln (aus siedendem Petroläther). F: 108—109°.

Carbanilsäureester des „cis"-1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanols-(5) $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus „cis"-1-Methyl-3-methoäthyl-

cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 25) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ in Ligroin (KNOEVENAGEL, WIEDERMANN, *A.* **297**, 170). — Nadeln (aus Ligroin-Alkohol). F: 88°. Unlöslich in Wasser, löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Carbanilsäure-l-menthylester $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthol (Bd. VI, S. 28) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (LEUCKART, *B.* **20**, 115; BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (L.), 111—112° (B.). In Benzollösung linksdrehend (B.). $[\alpha]_D^{20}$: —77,21° (in Chloroform; p = 5,6085) (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 397). — Gibt beim Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol auf 150—160° inaktives p-Menthanol-(3) vom Schmelzpunkt 49—51° (Bd. VI, S. 43) (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 29).

Carbanilsäureester des Campholalkohols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_4$. *B.* Aus Campholalkohol (Bd. VI, S. 45) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 750). — F: 45°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester des Undecylenalkohols $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Undecylenalkohol (Bd. I, S. 452) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (BOU., *Bl.* [3] **31**, 1210). — F: 55°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäure-[5-methyl-2-(2²-methopropyl)-cyclohexyl]-ester $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-4-[4²-metho-propyl]-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 46) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 478; *Bl.* [3] **33**, 703). — Nadeln. F: 77°.

Carbanilsäureester des Oleinalkohols $C_{25}H_{41}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oleinalkohol (Bd. I, S. 453) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 328; *Bl.* [3] **31**, 1210). — Krystalle. F: 38°.

Carbanilsäureester des Phytols $C_{27}H_{45}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{39}$. *B.* Aus Phytol (Bd. I, S. 453) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ bei 100—120° (WILLSTÄTTER, HOCHEDER, *A.* **354**, 252). — Farblose Prismen (aus Methylalkohol). F: 25,8—28,8°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Methylalkohol.

Carbanilsäure-propargylester $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C\colon CH$. *B.* Aus Propargylalkohol (Bd. I, S. 454) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (LESPIEAU, *Bl.* [4] **3**, 640). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 62—63°.

Carbanilsäure-[propargyl-carbin]-ester, Carbanilsäureester des Butin-(1)-ols-(4) $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C\colon CH$. *B.* Aus Propargyl-carbinol (Bd. I, S. 455) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (LESPIEAU, PARISELLE, *C. r.* **146**, 1037). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 66—67°.

Carbanilsäure-[Δ²-tetrahydrophenyl]-ester, Carbanilsäureester des Cyclohexen-(1)-ols-(3) $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9$. *B.* Aus Cyclohexen-(1)-ol-(3) (Bd. VI, S. 48) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ in Petroläther-Lösung (BRUNEL, *A. ch.* [8] **6**, 275). — Prismen. F: 108°.

Carbanilsäureester des 1-Methyl-4-[äthylol-(4¹)]-cyclohexens-(1) $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus molekularen Mengen 1-Methyl-4-[äthylol-(4¹)]-cyclohexen-(1) (Bd. VI, S. 50) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WALLACH, RAHN, *A.* **324**, 93). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 69°.

Carbanilsäureester des α-Nopinols $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Nopinol (Bd. VI, S. 52) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WALLACH, BLUMANN, *C.* **1907 II**, 982; *A.* **356**, 237). — Krystalle. F: 131—132°.

Carbanilsäureester des β-Nopinols $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Nopinol (Bd. VI, S. 52) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (W., B., *C.* **1907 II**, 982; *A.* **356**, 237). — F: 95—96°.

Carbanilsäure-camphenilylester $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphenilol (Bd. VI, S. 53) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ in Petroläther (KOMPPA, *A.* **366**, 74). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99,5°.

Carbanilsäureester des Alkohols $C_9H_{16}O$ (Bd. VI, S. 54) $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. *B.* Aus Phenylisocyanat und dem (aus Pinen über die Verbindung $C_{10}H_{16}$ + $2\,CrO_2Cl_2$ und das Keton $C_9H_{14}O$ erhältlichen) Alkohol $C_9H_{15} \cdot OH$ (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **93**, 292). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 96°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

Carbanilsäure-linalylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$.

a) Derivat des l-Linalools (Bd. I, S. 460). *B.* Aus l-Linalool und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1902**, 67; WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **67**, 325). — Nadeln

(aus Äther oder Petroläther) oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser.

b) Derivat des d-Linalools (Bd. 1, S. 461). *B.* Aus d-Linalool und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1902**, 68; WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **67**, 325). — Nadeln oder Prismen. F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser.

Carbanilsäure-α-terpinylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Terpineol (F: 35°) (Bd. VI, S. 58) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WALLACH, *A.* **275**, 104; PERKIN, *Soc.* **85**, 667). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 113° (W.; P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (W.).

Carbanilsäure-β-terpinylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus β-Terpineol (Bd. VI, S. 62) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1901**, 79; STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2149). — F: 85°.

Carbanilsäure-dihydrocarvylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$.

a) Derivat des gewöhnlichen rechtsdrehenden Dihydrocarveols (Bd. VI, S. 63). *B.* Aus dem gewöhnlichen rechtsdrehenden Dihydrocarveol (Bd. VI, S. 63) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WALLACH, *A.* **275**, 112). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°. Rechtsdrehend.

b) Derivat des gewöhnlichen linksdrehenden Dihydrocarveols (Bd. VI, S. 64). *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (W., *A.* **275**, 112). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°. Linksdrehend.

c) Derivat eines inaktiven Dihydrocarveols. *B.* Durch Vereinigung gleicher Mengen der beiden bei 87° schmelzenden aktiven Ester (s. o.) (W., *A.* **275**, 112). — Krystalle. F: 93°. In Alkohol leichter löslich als die aktiven Ester.

Carbanilsäureester des „Tetrahydrocuminalkohols" $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus „Tetrahydrocuminalkohol" (Bd. VI, S. 65) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1905**, S. 35; *C.* **1905** I, 1470; WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **71**, 473). — F: 85—86°.

Carbanilsäure-[dekahydronaphthyl-(1)]-ester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Dekahydro-α-naphthol (Bd. VI, S. 67) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ in Petroläther (LEROUX, *C. r.* **141**, 954; *A. ch.* [8] **21**, 487). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°; leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Petroläther (L., *A. ch.* [8] **21**, 488).

Carbanilsäure-[dekahydronaphthyl-(2)]-ester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Dekahydro-β-naphthol (Bd. VI, S. 67) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (LEROUX, *C. r.* **140**, 591; *A. ch.* [8] **21**, 493). — Nadeln (aus Petroläther). F: 165°. Beginnt bei 160° zu sublimieren. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform.

Carbanilsäure-pinocamphylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$.

a) Derivat des linksdrehenden Pinocampheols (Bd. VI, S. 69). Nädelchen (aus Petroläther). F: 76—77° (GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158).

b) Derivat des inaktiven Pinocampheols (Bd. VI, S. 70). *B.* Aus inaktivem Pinocampheol und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WALLACH, *C.* **1898** I, 574; *A.* **300**, 289). — F: 98°.

Carbanilsäure-[Dl-fenchyl]-ester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenylisocyanat und Dl-Fenchylalkohol (Bd. VI, S. 70) bei gewöhnlicher Temperatur (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 296). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 82—82,5°.

Carbanilsäure-isofenchylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$.

a) Derivat des linksdrehenden Isofenchylalkohols (Bd. VI, S. 72). *B.* Aus linksdrehendem Isofenchylalkohol (Bd. VI, S. 72) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (B., H., *J. pr.* [2] **61**, 301). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 106—107°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

b) Derivat des rechtsdrehenden Isofenchylalkohols (Bd. VI, S. 72). Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 106—107°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (WALLACH, *A.* **363**, 3; *C.* **1908** I, 2167).

c) Derivat des inaktiven Isofenchylalkohols (Bd. VI, S. 72). F: 94° (WALLACH, VIRCK, *A.* **362**, 200).

Carbanilsäure-bornylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$.

a) Derivat des d-Borneols (Bd. VI, S. 73). *B.* Aus d-Borneol und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (LEUCKART, *B.* **20**, 115). — Nadeln. F: 133° (L.), 137,75° (HALLER, *C. r.* **110**, 151). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich (L.). $[\alpha]_D$: +34,22° (in Toluol; $^1/_5$ Mol in 1 l Lösung) (H.).

b) Derivat des l-Borneols (Bd. VI, S. 73). F: 137,25°; $[\alpha]_D$: —34,79° (in Toluol; $^1/_5$ Mol in 1 l Lösung) (HALLER, *C. r.* **110**, 151).

Carbanilsäure-isobornylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$.

a) Derivat des linksdrehenden (d-) Isoborneols (Bd. VI, S. 86). F: 130,05°; $[\alpha]_D$: —56,77° (in Toluol; 1/5 Mol in 1 l Lösung) (HALLER, *C. r.* **110**, 151).

b) Derivat des inaktiven (dl-) Isoborneols (Bd. VI, S. 86). *B.* Beim Stehen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen dl-Isoborneol und Phenylisocyanat (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 5). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139° (B., W.), 140° (HALLER, *C. r.* **110**, 151). Schwer löslich in Ligroin (B., W.).

Carbanilsäureester des Methylcamphenilols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Methylcamphenilol (Bd. VI, S. 91) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WAGNER, MOYCHO, ZIENKOWSKI, *B.* **37**, 1037; M., Z., *A.* **340**, 59). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127,5—128°.

Carbanilsäureester des 3.3-Dimethyl-borneols $C_{19}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{12}H_{21}$. *B.* Aus 3.3-Dimethyl-borneol (Bd. VI, S. 94) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**. 1646). — Nadeln. F: 111,5—112°. Ziemlich löslich in Alkohol, löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Rechtsdrehend.

Carbanilsäure-pinocarvylester $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}$.

a) Derivate des linksdrehenden Pinocarveols(?) (Bd. VI, S. 99). *B.* Aus linksdrehendem Pinocarveol (?) und Phenylisocyanat (WALLACH, *C.* **1905** II, 675; *A.* **346**, 229) bilden sich zwei durch ihre Löslichkeit in Methylalkohol unterschiedene Formen des Carbanilsäureesters: derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 82—84°, $[\alpha]_D$: —4,108° (in Alkohol; p = 23%) (Hauptprodukt) und Krystalle vom Schmelzpunkt 94—95°; leichter löslich in Methylalkohol.

b) Derivate des inaktiven Pinocarveols (Bd. VI, S. 99). *B.* Aus inaktivem Pinocarveol und Phenylisocyanat bilden sich zwei Formen des Carbanilsäureesters: hauptsächlich eine gut krystallisierende Form vom Schmelzpunkt 82—84°, in geringer Menge eine bei 95° schmelzende Form (W., *A.* **346**, 222).

Carbanilsäureester des „β-Isocamphers“ $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}$. *B.* Aus „β-Isocampher“ (Bd. VI, S. 100) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (DUDEN, MACINTYRE, *A.* **313**, 78). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Methylalkohol). F: 112°.

Carbanilsäureester des Caryophyllenhydrats $C_{22}H_{31}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{25}$. *B.* Aus Caryophyllenhydrat (Bd. VI, S. 105) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WALLACH, TUTTLE, *A.* **279**, 393). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 136—137°.

Carbanilsäure-phenylester $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäure-phenylester (Bd. VI, S. 159) und Anilin (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 827). Durch wiederholtes Destillieren von 1 Mol.-Gew. N.N'-Diphenyl-harnstoff mit 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 980; vgl. ECKENROTH, *B.* **18**, 516). Aus Phenylisocyanat (Syst. No. 1640) und Phenol (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 249; GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 281). Die Vereinigung von Phenylisocyanat und Phenol erfolgt besonders leicht in Gegenwart von etwas $AlCl_3$ (LEUCKART, *B.* **18**, 875; L., SCHMIDT, *B.* **18**, 2339; L., *J. pr.* [2] **41**, 318). Aus der Verbindung $C_6H_5 \cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) und Phenol in Äther (A. W. Ho., *B.* **4**, 249). — *Darst.* Durch Einw. einer 20%igen alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin auf eine 20%ige alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäure-phenylester (Bd. VI, S. 159) unter Kühlung (M.). — Nadeln (aus Benzol). F: 124 (L.), 125,5° (M.), 126° (A. W. Ho., *B.* **18**, 517 Anm.; G.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (M.). — Zerfällt bei der Destillation glatt in Phenol und Phenylisocyanat (L., SCH., *B.* **18**, 2339; L., *J. pr.* [2] **41**, 318). Beim Kochen mit verd. wäßr. Ammoniak entsteht Phenylharnstoff (S. 346) (G.).

Carbanilsäure-[2-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) mit Phenylisocyanat in Äther-Benzol (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 92). — Zwillingskrystalle (aus Benzol). F: 120—121°.

Carbanilsäure-[4-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlor-phenol-natrium (Bd. VI, S. 186) durch Einw. von Phenylisocyanid-dichlorid $C_6H_5 \cdot N:CCl_2$ (Syst. No. 1640) und längeres Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 979). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

Carbanilsäure-[2.3.4.6-tetrachlor-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_2NCl_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_4$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol (Bd. VI, S. 193) und Phenylisocyanat in Benzol (BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4016). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich, außer in Wasser.

Carbanilsäure-[4-brom-phenyl]-ester $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erwärmen von Kohlensäure-[4-brom-phenyl]-ester-chlorid-anil $C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot O \cdot C_6H_4Br$

(S. 447) mit verdünntem Alkohol (HANTZSCH, MAI, *B.* **26**, 981). — Blättchen (aus Alkohol). F: 144°.

Carbanilsäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_2NBr_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und 2.4.6-Tribrom-phenol (Bd. VI, S. 203) (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 359). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 168°.

Carbanilsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213) und Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas Äther und Natrium bei 40° (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 377). Aus o-Nitro-phenol und Phenylisocyanat in Gegenwart von Wasser bei Wasserbadtemperatur (V., *A. ch.* [8] **15**, 356). — Krystalle (aus Benzol). F: 107°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

Carbanilsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und p-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 226) bei 100° (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 91; BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 534). — Blättchen (aus Benzol). F: 147—148°; leicht löslich in heißem Alkohol (BU., BL., P.). — Liefert in Alkohol mit Natronlauge p-Nitrophenol und N.N'-Diphenyl-harnstoff (BU., BL., P.).

Carbanilsäure-o-tolylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und o-Kresol (Bd. VI, S. 349) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. — Zerfällt bei der Destillation in Phenylisocyanat und o-Kresol.

Carbanilsäure-[4-brom-2-brommethyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 361) und Phenylisocyanat (AUWERS, *B.* **39**, 3181). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin oder wenig Methylalkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther.

Carbanilsäure-p-tolylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und p-Kresol (Bd. VI, S. 389) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 319). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114°. Zerfällt bei der Destillation in Phenylisocyanat und p-Kresol.

Carbanilsäure-[2-brom-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3$. F: 135° (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2875 Anm. 1).

Carbanilsäure-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-p-kresol (Bd. VI, S. 412) und Phenylisocyanat bei 120° bis 130° (AUWERS, *A.* **384**, 175). — Goldgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 102°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unter Kühlung Carbanilsäure-[2-amino-4-methylphenyl]-ester (Syst. No. 1855) als Hauptprodukt. Führt man die Reduktion ohne Kühlung durch, so entsteht N-Phenyl-N'-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1855).

Carbanilsäure-benzylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 78° (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **34**, 2809 Anm.).

Carbanilsäure-[2-äthyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Äthylphenol (Bd. VI, S. 470) und Phenylisocyanat (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 53). — Krystalle (aus Benzol oder Ligroin). F: 140° (STOERMER, KAHLERT, *B.* **35**, 1631), 140—141° (B., SEU.).

Carbanilsäure-α-phenäthylester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen molekularer Mengen von Methyl-phenyl-carbinol (Bd. VI, S. 475) und Phenylisocyanat (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1004; STOBBE, *A.* **308**, 118). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 94° (K., A.), 91,5° (ST.).

Carbanilsäure-β-phenäthylester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und β-Phenyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 478) (WALBAUM, *B.* **33**, 2300). — Prismen (aus Alkohol). F: 79—80°.

Carbanilsäure-[6-brom-2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_2NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 138—139° (STOERMER, GÖHL, *B.* **36**, 2875 Anm. 2).

Carbanilsäure-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylisocyanat und p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) in Benzol im Druckrohr bei 100° (AUWERS, *B.* **32**, 19). — Stäbchen (aus Benzol). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in siedendem Ligroin und Petroläther.

Carbanilsäure-[2-(γ-chlor-propyl)-phenyl]-ester $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ-Chlor-α-[2-oxy-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 499) und Phenylisocyanat bei 100° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 855). — Nadeln (aus Ligroin). F: 74—76°. Sehr leicht löslich.

Carbanilsäure-[methyl-benzyl-carbin]-ester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. F: 94° (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 356), 92° (T., FOURNEAU, *C. r.* **146**, 699).

Carbanilsäure-[dimethyl-phenyl-carbin]-ester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dimethyl-phenyl-carbinol (Bd. VI, S. 506) und Phenylisocyanat bei 100° (SCHROETER, *B.* **36**, 1863 Anm.). — Krystalle. F: 113°.

Carbanilsäure-[β-o-tolyl-äthyl]-ester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 67° (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 29).

Carbanilsäure-[α-p-tolyl-äthyl]-ester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-p-Tolyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 508) und Phenylisocyanat in Ligroin (KLAGES, *B.* **35**, 2247). — F: 95—96° (KL.; KL., KEIL, *B.* **36**, 1636). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, Ligroin und Eisessig (KL., KEIL).

Carbanilsäure-[β-p-tolyl-äthyl]-ester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 112° (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 30; D.R.P. 164883; *C.* **1905** II, 1751).

Carbanilsäure-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-ester, Carbanilsäureester des Pseudocumenols $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) (AUWERS, *B.* **32**, 19). — Prismen (aus Ligroin). F: 110—111°.

Carbanilsäure-[3.6-dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-ester, Carbanilsäureester des 3.6.4[1]-Tribrom-pseudocumenols $C_{16}H_{14}O_2NBr_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 3.6.4[1]-Tribrom-pseudocumenol (Bd. VI, S. 513) und Phenylisocyanat in Benzol bei 100° (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3309). — Pulver (aus heißem Eisessig). F: 225—230°. Schwer löslich in Ligroin, mäßig in Äther.

Carbanilsäure-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-ester, Carbanilsäureester des Mesitols $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Mesitol (Bd. VI, S. 518) (AUWERS, *B.* **32**, 19). — Nadeln (aus Ligroin). F: 140—142°.

Carbanilsäure-[3.5-dibrom-2.4.6-trimethyl-phenyl]-ester, Carbanilsäureester des 3.5-Dibrom-mesitols $C_{16}H_{15}O_2NBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Carbanilsäureester des 3.5.4[1]-Tribrom-mesitols (s. u.) durch Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3306). Aus äquimolekularen Mengen 3.5-Dibrom-mesitol (Bd. VI, S. 519) und Phenylisocyanat in Benzol bei 100° (A., T., W., *B.* **32**, 3307). — Undeutlich krystallinisch. Schmilzt unscharf bei 213—216°. Schwer löslich in Ligroin, mäßig in Eisessig.

Carbanilsäure-[3.5-dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-phenyl]-ester, Carbanilsäureester des 3.5.4[1]-Tribrom-mesitols $C_{16}H_{14}O_2NBr_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 3.5.4[1]-Tribrom-mesitol (Bd. VI, S. 520) mit Phenylisocyanat in Benzol bei 100° im Druckrohr (AUWERS, ALLENDORFF, *A.* **302**, 80; AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3300, 3306). — Schwach gelb gefärbtes Pulver (aus Xylol). Schmilzt rasch erhitzt unter Zersetzung bei 257° (AU., T., W.). Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln (AU., T., W.). — Gibt durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig den Carbanilsäureester des 3.5-Dibrom-mesitols (s. o.).

Carbanilsäure-[methyl-β-phenäthyl-carbin]-ester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methyl-β-phenäthyl-carbinol (Bd. VI, S. 522) in der Kälte (KLAGES, *B.* **37**, 2314). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°.

Carbanilsäure-[dimethyl-benzyl-carbin]-ester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dimethyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 523) und Phenylisocyanat neben N.N'-Diphenyl-harnstoff (KLAGES, HAEHN, *B.* **37**, 1723). — Nadeln. F: 96°.

Carbanilsäure-[β-benzyl-propyl]-ester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und β-Benzyl-propylalkohol (Bd. VI, S. 524) (GUERBET, *C. r.* **146**, 1406; *Bl.* [4] **3**, 944; *C.* **1908** II, 866). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63°.

Carbanilsäure-[α-p-tolyl-propyl]-ester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen molekularer Mengen von Phenylisocyanat und α-p-Tolyl-propylalkohol (Bd. VI, S. 525) (KLAGES, *B.* **35**, 2253). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86° bis 88°.

Carbanilsäure-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-ester, Carbanilsäurecarvacrylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Carvacrol (Bd. VI, S. 527) (GOLDSCHMIDT, *B.* **26**, 2086). — Nadeln (aus Ligroin). F: 134° bis 135°.

Carbanilsäure-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-ester, Carbanilsäurethymylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Thymol (Bd. VI, S. 532) (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1163) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (L.), 107° (S., MC K.). — Zerfällt bei der Destillation in Phenylisocyanat und Thymol (L.).

Carbanilsäure-[dimethyl-p-tolyl-carbin]-ester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-p-tolyl-carbinol (Bd. VI, S. 544) und Phenylisocyanat (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 653). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 119—120°.

Carbanilsäure-[methyl-(4-äthyl-phenyl)-carbin]-ester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylisocyanat und Methyl-[4-äthyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 545) in Ligroin (KLAGES, *B.* **35**, 2250). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72—73°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, schwerer in Ligroin, Eisessig.

Carbanilsäure-[methyl-(2.4-dimethyl-phenyl)-carbin]-ester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 546) mit Phenylisocyanat in wenig Ligroin (KLAGES, *B.* **35**, 2248). — Nadeln. F: 105°.

Carbanilsäure-[dimethyl-β-phenäthyl-carbin]-ester $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Dimethyl-β-phenäthyl-carbinol (Bd. VI, S. 548) (KLAGES, *B.* **37**, 2314). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

Carbanilsäure-[methyl-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-carbin]-ester $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen molekularer Mengen von Phenylisocyanat und Methyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 550) (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1009). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124°.

Carbanilsäure-[methyl-(2.4.5-trimethyl-phenyl)-carbin]-ester, Carbanilsäure-[α-pseudocumyl-äthyl]-ester $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen von α-Pseudocumyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 551) und Phenylisocyanat in der fünffachen Menge Ligroin (K., A., *B.* **31**, 1006). — Krystalle (aus Ligroin). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Carbanilsäure-[methyl-äthyl-β-phenäthyl-carbin]-ester $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methyl-äthyl-β-phenäthyl-carbinol (Bd. VI, S. 551) (KLAGES, *B.* **37**, 2317). — F: 94—95°.

Carbanilsäure-[äthyl-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-carbin]-ester $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylisocyanat mit Äthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 552) in Ligroin auf ca. 60° (K., *B.* **35**, 2256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, Eisessig, Ligroin.

Carbanilsäure-[propyl-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-carbin]-ester $C_{20}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Durch längeres Erwärmen von Propyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 554) mit Phenylisocyanat in Ligroin, neben viel N.N'-Diphenyl-harnstoff (K., *B.* **35**, 2259). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 119—120°.

Carbanilsäure-[isopropyl-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-carbin]-ester $C_{20}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Isopropyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 554) und Phenylisocyanat in kaltem Petroläther (KLAGES, STAMM, *B.* **37**, 928). — F: 169°.

Carbanilsäure-[methyl-(2.4.5-triäthyl-phenyl)-carbin]-ester $C_{21}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_2(C_2H_5)_3$. Blättchen (aus Ligroin). F: 75—76°; leicht löslich in Alkohol, Benzol (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1635).

Carbanilsäure-[methyl-styryl-carbin]-ester $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von Phenylisocyanat auf eine Ligroin-Lösung von Methyl-styryl-carbinol (Bd. VI, S. 576) (KLAGES, *B.* **35**, 2650). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwerer in Ligroin.

Carbanilsäure-[ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-ester $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{11}$.

a) Derivat des inaktiven ac.-Tetrahydro-β-naphthols (Bd. VI, S. 579). *B.* Beim Stehen von Phenylisocyanat mit inaktivem ac.-Tetrahydro-β-naphthol (BAMBERGER, LODTER, *B.* **23**, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98,5°.

b) Derivat des rechtsdrehenden ac.-Tetrahydro-β-naphthols (Bd. VI, S. 580). *B.* Aus rechtsdrehendem ac.-Tetrahydro-β-naphthol und der molekularen Menge Phenylisocyanat beim Stehen (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **89**, 1257). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—117°. $[\alpha]_D$: +25,21° (in Chloroform; 20 ccm Lösung enthalten 1,0112 g Substanz). $[\alpha]_D$: +32,14° (in Benzol; 19,9 ccm Lösung enthalten 0,9192 g Substanz).

Carbanilsäure-[3-phenyl-cyclopentyl]-ester $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylisocyanat (Syst. No. 1640) und 1-Phenyl-cyclo-

pentanol-(3) (Bd. VI, S. 582) (BORSCHE, MENZ, *B.* 41, 204). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 99—100°.

Carbanilsäure-[4-methyl-1-phenyl-cyclohexyl-(1)]-ester $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-4-phenyl-cyclohexanol-(4) (Bd. VI, S. 584) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 142, 440; *A. ch.* [8] 10, 562). — Prismen. F: 135°.

Carbanilsäure-[4-methyl-1-benzyl-cyclohexyl-(1)]-ester $C_{21}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanol-(4) (Bd. VI, S. 585) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (S., M., *C. r.* 142, 440; *A. ch.* [8] 10, 563). — Nadeln. F: 135°.

Carbanilsäureester des [d-Campher]-pinakonanols $C_{27}H_{37}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{20}H_{31}$. *B.* Aus [d-Campher]-pinakonanol (Bd. VI, S. 585) und Phenylisocyanat (BECKMANN, *B.* 27, 2350; *A.* 292, 15). — Undeutliche Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Carbanilsäure-oktahydroanthranylester $C_{21}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{14}H_{17}$ [1]). *B.* Aus Oktahydroanthranol (Bd. VI, S. 591) und Phenylisocyanat in Gegenwart von Petroläther (GODCHOT, *C. r.* 142, 1203; *A. ch.* [8] 12, 503). — Nadeln (aus Aceton). F: 151—152°.

Carbanilsäure-α-naphthylester $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Phenylisocyanat und α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) (SNAPE, *B.* 18, 2431), vorteilhaft in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340; L., *J. pr.* [2] 41, 320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178° (L.), 178,5° (SN.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigester (SN.). — Zerfällt bei der Destillation in α-Naphthol und Phenylisocyanat (L., SCH.; L.).

Carbanilsäure-β-naphthylester $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Phenylisocyanat und β-Naphthol (Bd. VI, S. 627) (SNAPE, *B.* 18, 2431), vorteilhaft in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340; L., *J. pr.* [2] 41, 320). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155° (SN.), 155—156° (L.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigester, etwas löslich in Ligroin (SN.). — Zerfällt bei der Destillation in β-Naphthol und Phenylisocyanat (L., SCH.; L.).

Carbanilsäure-{β-[naphthyl-(1)]-äthyl}-ester $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{10}H_7$. F: 115° (GRIGNARD, *C. r.* 141, 45; *A. ch.* [8] 10, 30; D.R.P. 164883; *C.* 1905 II, 1751).

Carbanilsäureester des 4-Oxy-dibenzyls $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und 4-Oxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 683) (STOERMER, KIPPE, *B.* 36, 4010). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 150°.

Carbanilsäureester des α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthans $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 684) (ST., K., *B.* 36, 4009). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Ligroin). F: 99°.

Carbanilsäureester des α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthans $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 685) (ST., K., *B.* 36, 4013). — Nadeln (aus Ligroin). F: 111°.

Carbanilsäure-[dibenzyl-carbin]-ester $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylcarbinol (Bd. VI, S. 686) und Phenylisocyanat (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* 39, 3050 Anm. 1). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97,5°.

Carbanilsäureester des α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylens $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylisocyanat und α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 684) im Druckrohr (STOERMER, KIPPE, *B.* 36, 4000). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 86°, welche die unveränderte Zusammensetzung $C_{21}H_{17}O_2N$ besitzen.

---

[1]) Wie nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von SCHROETER, *B.* 57, 2008, gezeigt worden ist, muß dieser Ester als **Carbanilsäureester des Oktahydroanthrols** der nebenstehenden Formel aufgefaßt werden.

$H_2C\cdot CH_2$ — C_6-Ring — CH_2——CH_2
$H_2C\cdot CH_2$ — C_6-Ring — $CH(OH)\cdot CH_2$

Carbanilsäureester des α-Phenyl-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-äthylens $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5):CH_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und α-Phenyl-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 699) (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 4002). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 101°.

Carbanilsäureester des 9-Oxymethylen-fluorens $C_{21}H_{15}O_2N =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH:C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}$. *B.* Aus 9-Formyl-fluoren (Bd. VII, S. 478) und Phenylisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **42**, 789). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, besonders leicht in Aceton.

β) Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

Dicarbanilsäureester des Äthylenglykols $C_{16}H_{16}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Glykol (Bd. 1, S. 465) und Phenylisocyanat bei 100° (SNAPE, *B.* **16**, 2430). — Prismen (aus Alkohol). F: 157,5°.

Dicarbanilsäureester des Tetramethylenglykols $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetramethylenglykol (Bd. 1, S. 478) und Phenylisocyanat in Gegenwart von wasserfreiem Äther (HAMONET, *Bl.* [3] **33**, 525). — Krystalle (aus Chloroform). F: 180—181°.

Monocarbanilsäureester des Pseudobutylenglykols $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Pseudobutylenglykol (vgl. dazu Bd. 1, S. 479) mit Phenylisocyanat in Äther, neben dem Dicarbanilsäureester; man trennt durch frakt. Krystallisation aus Alkohol (HARDEN, WALPOLE, *C.* **1906** I, 1561). — Nadeln. F: 100°. Leichter löslich in Alkohol als der entsprechende Dicarbanilsäureester.

Dicarbanilsäureester des Pseudobutylenglykols $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)-]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 197—198°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol (H., W., *C.* **1906** I, 1561).

Carbanilsäureester des α.α-Dimethyl-äthylenglykol-α'-phenyläthers (Bd. VI, S. 147) $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70° (STOERMER, *B.* **39**, 2297).

Dicarbanilsäureester des Pentandiols-(2.4) $C_{19}H_{22}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)]_2CH_2$. *B.* Aus Pentandiol-(2.4) (Bd. 1, S. 482) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (FRANKE, KOHN, *M.* **27**, 1110). — Weißes Pulver (aus Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Dicarbanilsäureester des Hexamethylenglykols $C_{20}H_{24}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Hexamethylenglykol (Bd. I, S. 484) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Gegenwart von Äther beim Kochen (HAMONET, *C. r.* **136**, 245). — Krystalle (aus Chloroform). F: 171° bis 172°. Schwer löslich in Äther, ziemlich in heißem Chloroform.

Dicarbanilsäureester des Hexandiols-(2.4) (Bd. I, S. 484) $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Weißes Pulver. F: 144° (FRANKE, KOHN, *M.* **27**, 1114).

Carbanilsäureester des α.α-Diäthyl-äthylenglykol-α'-phenyläthers (Bd. VI, S. 148) $C_{19}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Ligroin). F: 98° (STOERMER, *B.* **39**, 2297).

β-Oxy-γ-anilinoformyloxy-β.δ-dimethyl-pentan $C_{14}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.3) (Bd. I, S. 490) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Gegenwart von Äther (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **20**, 180). — Krystalle (aus Benzol). F: 127°.

Dicarbanilsäureester des Cyclopentandiols-(1.2) $C_{19}H_{20}O_4N_2 =$ $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_5H_8$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclopentandiol-(1.2) (Bd. VI, S. 739) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ auf dem Wasserbade (MEISER, *B.* **32**, 2051). — Nadeln (aus viel Benzol). F: 211—212°. Schwer löslich.

Dicarbanilsäureester des 2.3-Dioxy-naphthalin-dekahydrids („β-Naphthandiols") $C_{24}H_{28}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_{16}$.

a) Derivat des cis-β-Naphthandiols (Bd. VI, S. 753). *B.* Beim Erhitzen von cis-β-Naphthandiol mit Phenylisocyanat im geringen Überschuß in Benzol (LEROUX, *C. r.* **146**, 1615; *A. ch.* [8] **21**, 498). — Nadeln. F: 195°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

b) Derivat des trans-β-Naphthandiols (Bd. VI, S. 754). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln. F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform (L., *C. r.* **143**, 1615; *A. ch.* [8] **21**, 503).

Dicarbanilsäureester des Campherglykols $C_{24}H_{28}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_{16}$. *B.* Durch Erwärmen von Campherglykol (Bd. VI, S. 755) und Phenylisocyanat auf dem Wasserbade im Vakuumröhrchen (MANASSE, *B.* **35**, 3825). — Krystallpulver (aus Benzol-Petroläther). F: 161—163°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Monocarbanilsäureester des Camphenglykols $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{16} \cdot OH$. *B.* Aus Camphenglykol (Bd. VI, S. 755) und $C_6H_5 \cdot N{:}CO$ in der Wärme (WAGNER, Ж. **23**, 65; *Bl.* [3] **10**, 1834). — Rhombische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 147—147,5°.

Monocarbanilsäureester des festen 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiols-(1.7) $C_{20}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_{13}H_{20} \cdot OH$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2,1 g festem 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(1.7) (Bd. VI, S. 758), 2,4 g Phenylisocyanat und 10 ccm Benzol auf 80° (RABE, WEILINGER, *B.* **33**, 232). — Amorph. F: 55—65°.

Monocarbanilsäureester des flüssigen 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiols-(1.7) $C_{20}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_{13}H_{20} \cdot OH$. *B.* Beim 3-tägigen Stehenlassen von 2,1 g flüssigem 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(1.7) (Bd. VI, S. 758) und 2,5 g Phenylisocyanat in 50 ccm Benzol (R., W., *B.* **33**, 233). — Amorph. Sintert bei 58° und zersetzt sich bei 80°.

Monocarbanilsäureester des Brenzcatechins $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus molekularen Mengen Brenzcatechincarbonat $C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}CO$ (Syst. No. 2742) und Anilin durch Erwärmen (EINHORN, *A.* **300**, 143; Höchster Farbw., D.R.P. 92535; *Frdl.* **4**, 1110). — Weiße Schüppchen (aus Alkohol). F: 146° (E.), 149° (H. Farbw.). Löslich in Äther, Benzol usw. (E.).

Carbanilsäureester des Guajacols, Carbanilsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Guajacolkohlensäurechlorid (Bd. VI, S. 776) und Anilin in absol. Alkohol in der Kälte (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 827). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform.

Dicarbanilsäureester des Brenzcatechins $C_{20}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Bei 10—16-stdg. Erhitzen von Brenzcatechin (Bd. VI, S. 759) und Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 100° (SNAPE, *B.* **18**, 2429). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, etwas löslich in Ligroin und Benzol.

Dicarbanilsäureester des Resorcins $C_{20}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Bei 10—16-stdg. Erhitzen von Resorcin (Bd. VI, S. 796) und Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 100° (SNAPE, *B.* **19**, 2429). Durch 30 Minuten langes Erwärmen von Resorcin mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Äther und etwas Natrium auf dem Wasserbade (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 378). — Tafeln (aus Alkohol). F: 164° (S.). Unlöslich in Ligroin, leichter löslich in Alkohol, als in Äther und $CHCl_3$ (S.).

Dicarbanilsäureester des Hydrochinons $C_{20}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Beim 10—16-stdg. Erhitzen von Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) und Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 100° (SNAPE, *B.* **18**, 2429). — Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich unter Zersetzung bei 200° und schmilzt bei 205—207°. Unlöslich in Benzol.

Carbanilsäureester des Anisalkohols (Bd. VI, S. 897), **Carbanilsäure-[4-methoxy-benzyl]-ester** $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 93° (WALBAUM, *C.* **1909** II, 2181).

Carbanilsäure-[α-(2-methoxy-phenyl)-äthyl]-ester $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α-[2-Methoxy-phenyl]-äthylalkohol (Bd. VI, S. 903) und $C_6H_5 \cdot N{:}CO$ (KLAGES, *B.* **33**, 3588). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

Carbanilsäure-[α-(3-methoxy-phenyl)-äthyl]-ester $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Öl (K., *B.* **36**, 3591).

Carbanilsäure-[α-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-ester $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83° (K., *B.* **36**, 3592).

Carbanilsäure-[α-(4-äthoxy-phenyl)-äthyl]-ester $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 81° (K., *B.* **39**, 3594).

Monocarbanilsäureester des β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohols $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 1,4 g β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol (Bd. VI, S. 906) mit 1,2 g Phenyl-

isocyanat im geschlossenen Rohr auf 100° (STOERMER, KAHLERT, *B.* **34**, 1810). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 116—117°.

Carbanilsäure-[β-(2-äthoxy-phenyl)-äthyl]-ester $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Schuppen (aus Essigsäure oder verd. Methylalkohol). F: 66° (ST., K., *B.* **34**, 1811).

Dicarbanilsäureester des β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohols $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 g β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol (Bd. VI, S. 906) und 1,7 g Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr bei 100° (ST., K., *B.* **34**, 1810). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 130°.

Carbanilsäure-[β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-ester $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-phenyl]-äthylalkohol (Bd. VI, S. 906) und Phenylisocyanat in Äther-Ligroin (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 30; D.R.P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 123—124° (G.), 125° (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 350).

Carbanilsäure-[2.5.6-tribrom-3-brommethyl-4-acetoxymethyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{13}O_4NBr_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 g 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4-oxy-1¹-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 909), 0,3 g Phenylisocyanat in 3 ccm Benzol beim 8-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 100° (AUWERS, v. ERGGELET, *B.* **32**, 3024). — Prismen. F: 193°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Monocarbanilsäureester des 4-Propyl-brenzcatechins $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus Propylbrenzcatechincarbonat $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ (Syst. No. 2742) und Anilin (DELANGE, *C. r.* **138**, 425). — F: 142°.

Carbanilsäure-[α-(2-methoxy-phenyl)-propyl]-ester $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α-[2-Methoxy-phenyl]-propylalkohol (Bd. VI, S. 925) und Phenylisocyanat in trocknem Ligroin (HELL, HOFMANN, *B.* **38**, 1677). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 102°.

Carbanilsäure-[α-(2-äthoxy-phenyl)-propyl]-ester $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von α-[2-Äthoxy-phenyl]-propylalkohol (Bd. VI, S. 925) mit Phenylisocyanat in Äther (KLAGES, *B.* **37**, 3989). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 95—96°.

Carbanilsäure-[α-(4-methoxy-phenyl)-propyl]-ester $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim mehrtägigen Stehen molekularer Mengen α-[4-Methoxy-phenyl]-propylalkohol (Bd. VI, S. 925) und Phenylisocyanat in Ligroin (KLAGES, *B.* **35**, 2263; *B.* **38**, 913; vgl. HELL, HOFMANN, *B.* **38**, 1680). — Tafeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 74°.

Carbanilsäure-[α-(4-äthoxy-phenyl)-propyl]-ester $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim kurzen Stehen von α-[4-Äthoxy-phenyl]-propylalkohol (Bd. VI, S. 926) und Phenylisocyanat in Ligroin (K., *B.* **35**, 2264). — Nadeln. F: 82°.

Carbanilsäure-[α-(4-isobutyloxy-phenyl)-propyl]-ester $C_{20}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 57° (K., *B.* **35**, 2266).

Monocarbanilsäureester des 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzylalkohols $C_{16}H_{15}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_9H_8Br_2 \cdot OH$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzylalkohol (Bd. VI, S. 934) mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf 130° (AUWERS, AVERY, *B.* **28**, 2916). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 135°.

Carbanilsäure-[3.6-dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-ester $C_{17}H_{17}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3.6-Dibrom-4-methoxy-2.5-dimethyl-benzylalkohol (Bd. VI, S. 934) mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Benzol (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2339). — Säulen (aus Benzol + wenig Ligroin). F: 157—158°. Mäßig löslich in warmem Benzol und Alkohol, schwer in siedendem Ligroin.

Carbanilsäureester des [2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-acetats $C_{18}H_{17}O_4NBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [2.6-Dibrom-4-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-acetat (Bd. VI, S. 941) und Phenylisocyanat in Benzol bei 100° (AUWERS, TRAUN, WELDE, *B.* **32**, 3308). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei 163—164°. Schwer löslich in Ligroin.

Carbanilsäure-[α-(3-methoxy-phenyl)-butyl]-ester $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen von α-[3-Methoxy-phenyl]-butylalkohol (Bd. VI, S. 942) mit Phenylisocyanat in der Kälte (KLAGES, *B.* **37**, 3999). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64°.

Monocarbanilsäureester des γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-butans $C_{17}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (?). *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-butan (Bd. VI, S. 943) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (STOERMER, SCHÄFFER, *B.* **66**, 2872). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 90°.

Dicarbanilsäureester des γ-Oxy-α-[2-oxy-phenyl]-butans $C_{24}H_{24}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystallwarzen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 107,5 (ST., SCH., *B.* **66**, 2872).

Carbanilsäure-[α-(4-methoxy-2-methyl-phenyl)-propyl]-ester $C_{18}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-propylalkohol (Bd. VI, S. 944) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (KLAGES, *B.* **37**, 3994). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 94—95°.

Carbanilsäure-[α-(6-methoxy-3-methyl-phenyl)-propyl]-ester $C_{18}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 91° (K., *B.* **37**, 3995).

Carbanilsäure-[α-(4-methoxy-6-methyl-phenyl)-propyl]-ester $C_{18}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (K., *B.* **37**, 3992).

Dicarbanilsäureester des Di-tert.-amyl-hydrochinons $C_{30}H_{36}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2[C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Di-tert.-amyl-hydrochinon (Bd. VI, S. 952) mit 2 g Phenylisocyanat (KÖNIGS, MAI, *B.* **25**, 2652). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 248°. Sehr schwer löslich in siedendem Aceton und Eisessig, unlöslich in fast allen anderen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester des Eugenols $C_{17}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Eugenol (Bd. VI, S. 961) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ bei 100° (SNAPE, *B.* **18**, 2432). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol.

Dicarbanilsäureester des cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_{24}H_{22}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_{10}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 0,7 g cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) mit 1 g Phenylisocyanat auf 100° (BAMBERGER, LODTER, *A.* **266**, 99). — Pulver oder Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 148—150° (B., Lo.), 150° (LEROUX, *A. ch.* [8] **21**, 512). Spielend leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Benzol (B., Lo.). — Mit trocknem Chlorwasserstoff entsteht bei 150° bis 160° 3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 580) (B., Lo.).

Dicarbanilsäureester des trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_{24}H_{22}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_{10}$. *B.* Man gibt überschüssiges Phenylisocyanat zu einer Lösung von trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 971) und erhitzt dann auf dem Wasserbade (LEROUX, *C. r.* **148**, 932; *A. ch.* [8] **21**, 516). — Nadeln (aus Chloroform). F: 175°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol.

Dicarbanilsäureester des Arnidiols $C_{42}H_{50}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{28}H_{44}$ oder $C_{43}H_{52}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{29}H_{46}$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen des Arnidiols (Bd. VI, S. 974) mit der theoretischen Menge Phenylisocyanat in Benzollösung auf dem Wasserbade (KLOBB, *C. r.* **140**, 1701; *Bl.* [3] **35**, 741). — Krystalläther enthaltende, an der Luft rasch matt werdende Krystalle (aus Äther). Schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. — Zerfällt beim Erhitzen mit NH_3 im geschlossenen Rohr auf 150—160° in Arnidiol, Anilin und CO_2. Liefert beim Erhitzen auf 350° CO_2, Anilin (bezw. Carbanilid) und eine geringe Menge Arnidien (Bd. V, S. 624).

Dicarbanilsäureester des Faradiols (Bd. VI, S. 974) $C_{44}H_{60}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$ oder $C_{45}H_{62}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{31}H_{50}$ oder $C_{43}H_{56}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_{29}H_{44}$. Prismen (aus siedendem Äther). Schmilzt unter Erweichen bei 190—205° (KLOBB, *C. r.* **149**, 1001).

Dicarbanilsäureester des o.o-Diphenols $C_{26}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim 15-stdg. Erhitzen von o.o-Diphenol (Bd. VI, S. 989) und Phenylisocyanat in Benzol-Lösung im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (DIELS, BIBERGEIL, *B.* **35**, 305). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—145° (korr.). Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Petroläther.

Monocarbanilsäureester des β-Monolaurins $C_{22}H_{35}O_5N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt β-Monolaurin (Bd. II, S. 362) und Phenylisocyanat 15 Minuten auf 110—120° (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* **42**, 3755). — Krystalle (aus Ligroin). F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin.

Tricarbanilsäureester des Glycerins $C_{24}H_{23}O_6N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$. *B.* Bei raschem Aufkochen von 1 Mol.-Gew. Glycerin mit 3 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (TESMER, *B.* **18**, 969). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 160—180°. Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol. — Wird beim Kochen mit Baryt oder Salzsäure nur wenig zersetzt.

Dicarbanilsäureester des α.β-Dioxy-δ-methoxy-butans $C_{19}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dioxy-δ-methoxy-butan (Bd. I, S. 519) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (PARISELLE, *C. r.* **149**, 296). — F: 111—112°.

O¹-Carbanilsäureester des Pyrogallols, Carbanilsäure-[2.3-dioxy-phenyl]-ester $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen der Benzol-Lösung des Pyrogallolcarbonats $HO\cdot C_6H_3<_O^O>CO$ (Syst. No. 2805) mit Anilin (EINHORN, COBLINER, *B.* **37**, 109). — Nadeln (aus Benzol). F: 141°. Leicht löslich in Äther und Essigester, schwer in Benzol und Gasolin. Gibt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung.

Tricarbanilsäureester des Pyrogallols $C_{27}H_{21}O_6N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_3\cdot C_6H_3$. *B.* Aus Pyrogallol (Bd. VI, S. 1071) und Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr bei 100° (SNAPE, *B.* **18**, 2430). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Tricarbanilsäureester des Phloroglucins $C_{27}H_{21}O_6N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Aus Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) und $C_6H_5\cdot N:CO$ bei 100° in Gegenwart von Soda (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4631, 4637; vgl. dazu MICHAEL, *B.* **38**, 47). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 190—191°; sehr wenig löslich in Benzol; wird durch methylalkoholisches Kali leicht in Phloroglucin und Carbanilsäuremethylester gespalten (D., H., ST.).

Eine vom Tricarbanilsäureester des Phloroglucins verschiedene, aus Phloroglucin und Phenylisocyanat erhaltene Verbindung $C_{27}H_{21}O_6N_3$ s. S. 445 unter Umwandlungsprodukten des Phenylisocyanats.

Tetracarbanilsäureester des Erythrits $C_{32}H_{30}O_8N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)-]_2$. *B.* Beim raschen Erhitzen von 4 Mol.-Gew. Phenylisocyanat mit 1 Mol.-Gew. Erythrit (Bd. I, S. 525) (TESMER, *B.* **18**, 970). — Mikrokrystallinisch. Erweicht gegen 210° und schmilzt bei 215° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton.

Tetracarbanilsäureester des Condurits $C_{34}H_{30}O_8N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_4C_6H_6$. *B.* Durch 2½-stdg. Erhitzen von Condurit (Bd. VI, S. 1153) mit überschüssigem Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 165° (KUBLER, *Ar.* **246**, 646). — Pulver (aus Benzol durch Petroläther). F: 120°.

Dicarbanilsäureester des Methylisoeugenolglykols $C_{25}H_{26}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen der α-Form des Methylisoeugenolglykols (Bd. VI, S. 1180), in Benzol suspendiert, mit Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 140—145° (BERNARDINI, BALBIANO, *G.* **66** I, 280; vgl. BA., PAOLINI, *B.* **36**, 3582). — Nädelchen. F: 166° (BA., P.), 166—168° (BE., BA.). Schwer löslich in kaltem, mehr löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser (BE., BA.).

Dicarbanilsäureester des 2.2'-Dimethoxy-hydrobenzoins $C_{30}H_{28}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-hydrobenzoin (Bd. VI, S. 1168) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 539). — Prismen. F: 186—187°.

Pentacarbanilsäureester des Quercits $C_{41}H_{37}O_{10}N_5 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_5C_6H_7$. *B.* Aus Quercit (Bd. VI, S. 1186) und $C_6H_5\cdot N:CO$ im Druckrohr bei 165° (TESMER, *B.* **18**, 2606). — Amorph. F: 120—140°. Unlöslich in Ligroin, zerfließt in allen anderen Lösungsmitteln.

Pentacarbanilsäureester des 6-Brom-cyclohexanpentols-(1.2.3.4.5) $C_{41}H_{36}O_{10}N_5Br = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_5C_6H_6Br$. *B.* Durch 2½-stdg. Erhitzen von 6-Brom-cyclohexanpentol-(1.2.3.4.5) (Bd. VI, S. 1188) mit überschüssigem Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 165° (KUBLER, *Ar.* **246**, 653). — F: 154°. Unlöslich in Wasser.

Pentacarbanilsäureester des d-Mannits $C_{41}H_{39}O_{11}N_5 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_5\cdot C_6H_8\cdot OH$. *B.* Beim raschen Erhitzen von 6 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und 1 Mol.-Gew. d-Mannit

(Bd. I, S. 534) (TESMER, *B.* **18**, 970). — Wird gegen 250° weich und schmilzt unter Gasentwicklung bei 260°. Sehr beständig.

Hexacarbanilsäureester des d-Mannits $C_{48}H_{44}O_{12}N_6 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_6C_6H_8$. *B.* Beim kurzen Kochen von d-Mannit und Phenylisocyanat in Gegenwart von Pyridin (MAQUENNE, GOODWIN, *C. r.* **138**, 635; *Bl.* [3] **31**, 433). — Nadeln. Schmilzt gegen 303°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Pentacarbanilsäureester des Dulcits $C_{41}H_{39}O_{11}N_5 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_5C_6H_8\cdot OH$. *B.* Beim raschen Erhitzen von 6 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und 1 Mol.-Gew. Dulcit (Bd. I, S. 544) (TESMER, *B.* **18**, 971). — Schmilzt unter Gasentwicklung gegen 250—252°. Sehr schwer löslich.

Hexacarbanilsäureester des Dulcits $C_{48}H_{44}O_{12}N_6 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_6C_6H_8$. *B.* Beim kurzen Kochen von Dulcit und Phenylisocyanat in Gegenwart von Pyridin (MAQUENNE, GOODWIN, *C. r.* **138**, 635; *Bl.* [3] **31**, 433). — F: 315°. Gleicht dem Hexacarbanilsäureester des Mannits.

Heptacarbanilsäureester des Perseits $C_{56}H_{51}O_{14}N_7 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_7C_7H_9$. *B.* Beim kurzen Kochen von Perseit (Bd. I, S. 548) und Phenylisocyanat in Gegenwart von Pyridin (M., G., *C. r.* **138**, 635; *Bl.* [3] **31**, 433). — Pulver. Schmilzt gegen 297°. Unlöslich in siedendem Alkohol.

γ) Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- (auch Oxy-oxo-)Verbindungen.

Dicarbanilsäureester des Bis-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorigsäure-äthylesters $C_{30}H_{29}O_6N_2P = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)]_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der Bis-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorigen Säure (Bd. VII, S. 233) und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat bei 150—160° (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

Carbanilsäureester des Methyl-[α-oxy-isopropyl]-ketoximmethyläthers $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Methyl-[α-oxy-isopropyl]-ketoximmethyläthers (Bd. I, S. 832) mit Phenylisocyanat (DIELS, TER MEER, *B.* **42**, 1942). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, warmem Benzol, Alkohol, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Carbanilsäureester des 2.2-Dimethyl-pentanol-(1)-ons-(3) $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-pentanol-(1)-on-(3) (Bd. I, S. 839) und Phenylisocyanat; man läßt mehrere Tage stehen, erwärmt dann $^1/_2$ Stde. im Wasserbade und läßt weitere 24 Stdn. stehen (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] 17, 378). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 62,5°.

Carbanilsäureester des p-Menthanol-(4)-ons-(3) $C_{17}H_{23}O_3N =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot[(CH_3)_2CH]C\!<\!\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Menthanol-(4)-on-(3) (Bd. VIII, S. 5) und $C_6H_5\cdot N:CO$ bei 70° (WAGNER, TOŁŁOCZKO, *B.* **27**, 1640; T., Ж. **28**, 52). — F: 155—157°.

Carbanilsäureester des Cyclopenten-(1)-ol-(2)-ons-(3) $C_{12}H_{11}O_3N =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C\!\begin{smallmatrix}\diagup CO\cdot CH_2\\ \diagdown\!\!\!= CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erwärmen von Cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ in Benzol (DIECKMANN, *B.* **35**, 3210). — Krystalle (aus Benzol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin.

Carbanilsäureester des Methyldihydroresorcins $C_{14}H_{15}O_3N =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C\!\begin{smallmatrix}\diagup CH_2\cdot CH(CH_3)\diagdown\\ \diagdown\!\!\!= CH\cdot CO\diagup\end{smallmatrix}\!CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 558) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ (KNOEVENAGEL, *A.* **287**, 149). — Krystalle (aus Benzol). F: 96—97°. Leicht löslich in warmem Ligroin, ziemlich schwer in Äther.

Carbanilsäureester des Dimethyldihydroresorcins $C_{15}H_{17}O_3N =$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C\!\begin{smallmatrix}\diagup CH_2\cdot C(CH_3)_2\diagdown\\ \diagdown\!\!\!= CH\cdot CO\diagup\end{smallmatrix}\!CH_2$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4635). — Nadeln (aus Benzol). F: 105° bis 106°. Geht beim Erhitzen mit Alkalien auf 50°, schneller auf 100° in 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(4)-anilid (Syst. No. 1653) über.

Carbanilsäureester des Buccocamphers $C_{17}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\text{———}CH_2}{CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]}>CH_2$. *B.* Aus Buccocampher (Bd. VII, S. 566) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1167). — F: 41° [1]).

Carbanilsäureester des dl-Carvonhydrats $C_{17}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CO}>C\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HENDERSON, AGNEW, *Soc.* **95**, 289. — *B.* Beim Erhitzen von dl-Carvonhydrat (Bd. VIII, S. 10) mit Phenylisocyanat in Benzol im geschlossenen Rohr auf 140—150° (BALBIANO, PAOLINI, *R. A. L.* [5] **11** II, 67; *B.* **35**, 2996; PAOLINI, VESPIGNANI, BALBIANO, *G.* **33** I, 304). — Nadeln. F: 125°.

Carbanilsäureester des Oxycarons $C_{17}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot (CH_3)C\cdot CO\cdot CH$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Man läßt Oxycaron (Bd. VIII, S. 10) mit Phenylisocyanat in geschlossenem Rohr 4 Wochen stehen (BAEYER, *B.* **31**, 3213). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 190°.

Carbanilsäureester der Enolform des Isocampherchinons $C_{17}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\text{———}CH_2}{CO\cdot C[:C(CH_3)_2]}>CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isocampherchinon (Bd. VII, S. 580) mit Phenylisocyanat im Vakuum (MANASSE, SAMUEL, *B.* **35**, 3839). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne scharf zu schmelzen.

Carbanilsäureester des [6-Oxy-3-methyl-benzal]-anilins $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der gelben oder der roten Form des [6-Oxy-3-methyl-benzal]-anilins (S. 218, 219) mit Phenylisocyanat bei 15—20° (ANSELMINO, *B.* **38**, 3991, 3996; **40**, 3469). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89,5°. Die Ligroin-Lösung ist gelb gefärbt.

Carbanilsäureester des Oxymethylen-acetophenons $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxymethylen-acetophenon (Bd. VII, S. 679) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Gegenwart von Alkalien (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4636). — Nadeln (aus Benzol). F: 123—125°.

Carbanilsäureester des Phenyldihydroresorcins $C_{19}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH\text{———}CO}>CH_2$. *B.* Aus Phenyldihydresorcin (Bd. VII, S. 706) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4636). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unscharf zwischen 130—184° unter Zerfall in die Komponenten. — Geht beim Erhitzen mit Alkalien auf 50°, rascher bei 100° in 4-Phenyl-cyclohexandion-(2.6)-carbonsäure-(1)-anilid (Syst. No. 1653) über.

Carbanilsäureester der Enolform des 3-Benzoyl-camphers [2]) $C_{24}H_{25}O_3N$ = $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus der Enolform des 3-Benzoyl-camphers (Bd. VII, S. 736) und Phenylisocyanat in wenig Alkohol im Wasserbade (FORSTER, *Soc.* **79**, 1001). — Krystalle. F: 117°. Löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{21}$: +190,8° (0,4913 g in 25 ccm Chloroform).

Carbanilsäureester des Benzoins $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Derivat des l-Benzoins. *B.* Aus l-Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und $C_6H_5\cdot N:CO$ im Wasserbade (WREN, *Soc.* **95**, 1586). — Farblose Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt bei 121,8°; erstarrt bei weiterem Erhitzen 2—3° oberhalb des Schmelzpunktes und schmilzt dann bei 163,5° infolge eingetretener Racemisierung (W., *Soc.* **95**, 1586, 1600). Leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Essigester und Pyridin, löslich in kaltem Methylalkohol. $[\alpha]_D^{15,4}$: —290,8° (in Benzol; c = 0,8228); $[\alpha]_D^{21}$: —214,8° (in Aceton; c = 0,6528).

b) Derivat des dl-Benzoins. *B.* Beim Erwärmen von dl-Benzoin (Bd. VIII, S. 167) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ im Wasserbade (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 280). — Blättchen (aus Benzol). F: 163°.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von ASAHINA, MITUHORI, *C.* **1922** III, 363, und WALLACH, *A.* **437** [1924], 158, als Schmelzpunkt dieser Verbindung 113—114° angegeben.

[2]) Bezifferung von Campher in diesem Handbuche s. Bd. VII, S. 117.

Carbanilsäureester des 1-Oxy-fluorenons $C_{20}H_{13}O_3N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) mit Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 100° (HEYL, *J. pr.* [2] **58**, 455). — Gelbe Nadeln. F: 148—149°.

Dicarbanilsäureester des Methyl-[γ.δ-dioxy-butyl]-ketons $C_{20}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen des Methyl-[γ.δ-dioxy-butyl]-ketons (Bd. I, S. 849) mit Phenylisocyanat auf 100° (TRAUBE, LEHMANN, *B.* **34**, 1981). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°.

Carbanilsäureester einer Enolform der Butyrylfilicinsäure $C_{19}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_{12}H_{15}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Butyrylfilicinsäure (Bd. VII, S. 885) und Phenylisocyanat in Benzol im geschlossenen Rohr auf 100° (BOEHM, *A.* **318**, 240). — Tafeln oder Platten. F: 115°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

Carbanilsäureester des α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylens $C_{25}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen (Bd. VIII, S. 475) mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und etwas Benzol im geschlossenen Rohr auf 140—150° (ABENIUS, *B.* **27**, 714). — Blättchen oder Prismen (aus Benzol durch Ligroin). F: 159—160°. Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien, außer in Ligroin.

Tetracarbanilsäureester der Arabinose $C_{33}H_{30}O_9N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_4C_5H_6O$. *B.* Aus l-Arabinose (Bd. 1, S. 860) und Phenylisocyanat in Pyridin (MAQUENNE, GOODWIN, *C. r.* **138**, 634; *Bl.* [3] **31**, 432). — Weißes amorphes Pulver. F: 250—255° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol.

Tetracarbanilsäureester der Xylose $C_{33}H_{30}O_9N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_4C_5H_6O$. *B.* Aus l-Xylose und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Pyridin (M., G., *C. r.* **138**, 634; *Bl.* [3] **31**, 432). — Amorph. F: 265—270°. Noch weniger löslich in Alkohol als der Tetracarbanilsäureester der Arabinose.

Tricarbanilsäureester des Äthylchinovosids $C_{29}H_{31}O_8N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_3C_6H_8O(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylchinovosid (Bd. I, S. 877) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (TESMER, B. **18**, 971, 2606; vgl. E. FISCHER, C. LIEBERMANN, *B.* **26**, 2417). — Flocken. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

Dicarbanilsäureester des Flavopurpurins $C_{28}H_{18}O_7N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2(HO)C_{14}H_5O_2$. B. Aus Flavopurpurin (Bd. VIII, S. 513) und $C_6H_5\cdot N:CO$ im geschlossenen Rohr bei 165°; man kocht das Produkt mit Alkohol, Eisessig und wieder mit Alkohol aus (TESMER, *B.* **18**, 2610). — Mikroskopische Blättchen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in kochendem Anilin, dabei in Flavopurpurin und Carbanilid zerfallend.

Pentacarbanilsäureester der Glykose $C_{41}H_{37}O_{11}N_5 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_5C_6H_7O$. *B.* Aus d-Glykose (Bd. I, S. 879) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Pyridin (MAQUENNE, GOODWIN, *C. r.* **138**, 634; *Bl.* [3] **31**, 432). — Amorphes Pulver. F: 255°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Pentacarbanilsäureester der Galaktose $C_{41}H_{37}O_{11}N_5 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_5C_6H_7O$. *B.* Aus d-Galaktose (Bd. I, S. 909) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Pyridin (M., G., *C. r.* **138**, 634; *Bl.* [3] **31**, 432). — Amorphes Pulver. F: 275° (Gasentwicklung). Etwas löslich in heißem Alkohol.

δ) Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Carbonsäuren (auch Oxy- und Oxy-oxo-carbonsäuren).

Verbindung $C_{16}H_{15}O_4N_2Cl_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH \\ CH_2Cl\cdot O \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} NH\cdot C_6H_5 \\ O\cdot CHCl_2 \end{matrix}$ (?) [aus der Verbindung $C_4H_3O_4Cl_5$ (Bd. III, S. 9)[1])] s. Bd. III, S. 9.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von KLING, FLORENTIN, LASSIEUR und SCHMUTZ, *C. r.* **168** [1919], 1046, die Verbindung $C_4H_3O_4Cl_5$ als Gemisch von Chlorameisensäure-chlormethylester, Chlorameisensäure-dichlormethylester und geringen Mengen Ameisensäure-dichlormethylester aufgefaßt.

Carbanilsäurederivat der Glykolsäure $C_9H_9O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Glykolsäureäthylester (Bd. III, S. 236) mit Phenylisocyanat auf 130° und Kochen des entstandenen Äthylesters mit der berechneten Menge Natronlauge (LAMBLING, *C. r.* **127**, 66; *Bl.* [3] **19**, 772). — Viereckige Tafeln (aus Alkohol durch Wasser). Schmilzt bei 141° unter Aufschäumen und Bildung von 2.4-Dioxo-3-phenyl-oxazolidin $C_6H_5\cdot N\langle{CO\cdot O \atop CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4298) (L., *Bl.* [3] **27**, 444). Dieses entsteht auch beim Kochen des Carbanilsäurederivates der Glykolsäure mit Wasser (L., *C. r.* **127**, 188; *Bl.* [3] **19**, 783; **27**, 445). Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160° erfolgt Zerfall in CO_2 und Glykolsäureanilid (S. 494); durch siedende Natronlauge erfolgt Spaltung in CO_2, Anilin und Glykolsäure (L., *Bl.* [3] **27**, 444). — Salze: L., *Bl.* [3] **27**, 444. $NH_4C_9H_8O_4N$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Beginnt bei 112°, NH_3 zu verlieren, schmilzt bei 148—150° unter Aufschäumen und geht hierbei in 2.4-Dioxo-3-phenyl-oxazolidin über. — $NaC_9H_8O_4N + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol. — $AgC_9H_8O_4N$. Nadeln. Krystallisiert anscheinend mit 1 Mol. H_2O. Zersetzt sich bei 110—120°. — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser. Beginnt sich bei 130° zu zersetzen.

Carbanilsäurederivat des Glykolsäureäthylesters $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 65°; ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther und Chloroform (L., *C. r.* **127**, 66; *Bl.* [3] **19**, 772).

Carbanilsäurederivat des Glykolsäurenitrils $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Glykolsäurenitril mit $C_6H_5\cdot N:CO$ auf 130° (L., *C. r.* **127**, 66; *Bl.* [3] **19**, 774). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 74—75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Carbanilsäurederivat der Milchsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus äquimolekularen Mengen Milchsäureäthylester (Bd. III, S. 280) und Phenylisocyanat beim Erhitzen auf 160—180° (LAMBLING, *C. r.* **127**, 65; *Bl.* [3] **19**, 773), oder bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von etwas Natrium in Äther (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 379); man behandelt den entstandenen Äthylester mit 10%iger Natronlauge in der Kälte (L.). — Nadeln (aus Chloroform). F: 142° (L., *Bl.* [3] **27**, 449). Schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Äther (L., *C. r.* **127**, 65; *Bl.* [3] **19**, 773). Geht beim Kochen mit Wasser zum Teil in 2.4-Dioxo-5-methyl-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298) über (L., *C. r.* **127**, 188; *Bl.* [3] **19**, 780); diese Umwandlung erfolgt auch bei längerem Stehen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (L., *Bl.* [3] **27**, 450). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160° in CO_2 und Milchsäureanilid (S. 490) (L., *Bl.* [3] **27**, 449). — $NaC_{10}H_{10}O_4N$. Prismen (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (L., *C. r.* **127**, 65; *Bl.* [3] **19**, 773). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Prismen (aus siedendem Wasser) (L., *Bl.* [3] **27**, 449). — $Ba(C_{10}H_{10}O_4N)_2$. Prismen (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich bei 120—130° (L., *Bl.* [3] **27**, 449).

Carbanilsäurederivat des Milchsäureäthylesters $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rötliches, beim Destillieren im Vakuum sich zersetzendes Öl. — Geht beim Kochen mit Wasser in 2.4-Dioxo-5-methyl-3-phenyl-oxazolidin über (L., *Bl.* [3] **19**, 780). Bei Einw. von 10%iger Natronlauge entsteht das Natriumsalz $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2Na$ (L., *C. r.* **127**, 65; *Bl.* [3] **19**, 773).

Carbanilsäurederivat des β.β-Dichlor-milchsäure-nitrils $C_{10}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CHCl_2)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln einer in der Kälte bereiteten Lösung des Carbanilsäurederivates des β.β.β-Trichlor-milchsäure-nitrils (s. u.) in gleichen Teilen Äther + Petroläther mit 8%iger Natronlauge (L., *C. r.* **127**, 189; *Bl.* [3] **19**, 782). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 150°. — Gibt bei Einw. von heißen Mineralsäuren 2.4-Dioxo-5-dichlormethyl-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298).

Carbanilsäurederivat des β.β.β-Trichlor-milchsäure-äthylesters $C_{12}H_{12}O_4NCl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CCl_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β.β.β-Trichlor-milchsäureäthylester (Bd. III, S. 287) mit Phenylisocyanat auf 180—190° (L., *C. r.* **127**, 65; *Bl.* [3] **19**, 774). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 57,5°. Etwas löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Gibt bei der Einw. von 10%iger Natronlauge 2.4-Dioxo-5-dichlormethyl-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298) (L., *C. r.* **127**, 189; *Bl.* [3] **19**, 781).

Carbanilsäurederivat des β.β.β-Trichlor-milchsäure-nitrils $C_{10}H_7O_2N_2Cl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CCl_3)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von β.β.β-Trichlor-milchsäurenitril (Bd. III, S. 288) mit Phenylisocyanat auf 130—140° (L., *C. r.* **127**, 65; *Bl.* [3] **19**, 775). — Tafeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 115—116°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Carbanilsäurederivat der α-Oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Oxy-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 304) mit Phenylisocyanat auf 135—140° und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit heißer wäßr. n-Natronlauge (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 606). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 116,5° bis 117,5° (Aufschäumen). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in siedendem Wasser. — Geht beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser in 2.4-Dioxo-5-äthyl-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298) über. Wird durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160° in CO_2 und α-Oxy-buttersäure-anilid (S. 494) gespalten.

Carbanilsäurederivat des α-Oxy-buttersäure-äthylesters $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rotbraunes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren (L., *Bl.* [3] **27**, 606).

Carbanilsäurederivat des β-Oxy-buttersäure-äthylesters $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Oxy-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 309) mit Phenylisocyanat (L., *C. r.* **127**, 66; *Bl.* [3] **19**, 774). — Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Destillieren.

Carbanilsäurederivat der α-Oxy-isobuttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Oxy-isobuttersäure-äthylester (Bd. III, S. 315) mit Phenylisocyanat auf 180° und kurzes Kochen des entstandenen Äthylesters mit der berechneten Menge Natronlauge (L., *C. r.* **127**, 67; *Bl.* [3] **19**, 778). — Prismen oder Nadeln. F: 129°; schwer löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Äther (L., *C. r.* **127**, 67; *Bl.* [3] **19**, 778). — Gibt beim Kochen mit Wasser 2.4-Dioxo-5.5-dimethyl-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298) (L., *C. r.* **127**, 188; *Bl.* [3] **19**, 784).

Carbanilsäurederivat des α-Oxy-isobuttersäure-äthylesters $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Petroläther + Äther). F: 77,5°; leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform; beim kurzen Kochen mit der theoretischen Menge Natronlauge erhält man α-Oxy-isobuttersäureanilid und das Carbanilsäurederivat der α-Oxy-isobuttersäure (LAMBLING, *C. r.* **127**, 67; *Bl.* [3] **19**, 777).

Carbanilsäurederivat der β-Oxy-isobuttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Mischen von β-Oxy-isobuttersäure (Bd. III, S. 320) mit Phenylisocyanat in etwas absol. Äther (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 393). — Nadeln (aus Benzol). F: 122°.

Carbanilsäurederivat der α-Oxy-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des α-Oxy-n-valeriansäure-äthylesters (Bd. III, S. 321) mit Phenylisocyanat im Wasserbade und Kochen des entstandenen Äthylesters mit 2 n-Natronlauge (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 607). — Prismen. F: 78°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und in kaltem Wasser. — Verliert bei 100° Wasser unter Bildung von 2.4-Dioxo-5-propyl-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298). Geht beim Kochen mit Wasser in ein Gemisch dieser Verbindung mit α-Oxy-n-valeriansäure-anilid (S. 497) über. Gibt beim Kochen mit Natronlauge unter CO_2-Entwicklung α-Oxy-n-valeriansäure-anilid.

Carbanilsäurederivat der β-Oxy-α-methyl-buttersäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Mischen von β-Oxy-α-methyl-buttersäure (Bd. III, S. 325) mit Phenylisocyanat (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **20**, 189). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 128°. Leicht löslich in heißem Benzol und kaltem Chloroform.

Carbanilsäurederivat der α-Äthyl-hydracrylsäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Äthyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 326) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in äther. Lösung (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 641). — Krystalle (aus Benzol). F: 121°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther, sehr wenig in Petroläther.

Carbanilsäurederivat der α-Oxy-isovaleriansäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des α-Oxy-isovaleriansäure-äthylesters (Bd. III, S. 329) mit Phenylisocyanat im Wasserbade und Kochen des entstandenen Äthylesters mit n-Natronlauge (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 610). — Prismatische Nadeln. Schmilzt bei 111—112° unter Aufschäumen. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther; schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser unter teilweiser Umwandlung in 2.4-Dioxo-5-isopropyl-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298). Diese Verbindung entsteht auch bei längerem Stehen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; beim Kochen mit Wasser entsteht daneben unter CO_2-Entwicklung α-Oxy-isovaleriansäure-anilid (Syst. No. 1647).

Carbanilsäurederivat der α.α-Dimethyl-hydracrylsäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 330) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in äther. Lösung (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 129). — Krystalle (aus heißem Wasser oder

aus Äther + Petroläther). F: 126°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $KC_{12}H_{14}O_4N$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 129—130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Carbanilsäurederivat der α-Propyl-hydracrylsäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Propyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 334) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in äther. Lösung (Blaise, Luttringer, *Bl.* [3] **33**, 647). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116°.

Carbanilsäurederivat des α-Oxy-diäthylessigsäure-äthylesters $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Oxy-diäthylessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 339) mit Phenylisocyanat im Wasserbade (Lambling, *Bl.* [3] **27**, 871). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. — Ist gegen siedendes Wasser beständig. Liefert beim Kochen mit n-Natronlauge α-Oxy-diäthylessigsäure-anilid (Syst. No. 1647).

Carbanilsäurederivat der β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Stehen von β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure (Bd. III, S. 340) mit Phenylisocyanat in äther. Lösung (Courtot, *Bl.* [3] **35**, 117). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 129°.

Carbanilsäurederivat des β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylesters $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 10-tägigem Stehen von β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 340) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ (C., *Bl.* [3] **35**, 117). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 86°.

Carbanilsäurederivat der α-Methyl-α-äthyl-hydracrylsäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von α-Methyl-α-äthyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 341) mit Phenylisocyanat in Äther (Blaise, Marcilly, *Bl.* [3] **31**, 322). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und den meisten anderen Lösungsmitteln.

Carbanilsäurederivat der α-Isopropyl-hydracrylsäure $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Isopropyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 342) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in äther. Lösung (Blaise, Luttringer, *Bl.* [3] **33**, 649). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 133°.

Carbanilsäurederivat der β-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von β-Oxy-α.α-dimethyl-n-valeriansäure (Bd. III, S. 346) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ (Courtot, *Bl.* [3] **35**, 218). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 100—101°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser, Benzol und Petroläther.

Carbanilsäurederivat der α-n-Heptyl-hydracrylsäure $C_{17}H_{25}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH([CH_2]_6\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-n-Heptyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 357) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in äther. Lösung (Blaise, Luttringer, *Bl.* [3] **33**, 652). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105°.

Carbanilsäurederivat des α-Oxymethylen-propionsäure-äthylesters $C_{13}H_{15}O_4N$ $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. Michael, Cobb, *A.* **363**, 82. — *B.* Aus α-Formyl-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 669) und Phenylisocyanat (M., *B.* **33**, 44; M., Cobb, *A.* **363**, 81). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 117—119°; schwer löslich in kaltem Benzol, Alkohol, CCl_4, löslich in heißem Essigester; unlöslich in Alkalien (M.). — Gibt bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali Carbanilsäuremethylester (M., C.). Mit Semicarbazidacetat in Alkohol entstehen Nadeln (aus Wasser) [F: 231—232°; schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform] (M.).

Carbanilsäurederivat der β-Oxy-α.α-dimethyl-β-vinyl-propionsäure $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von β-Oxy-α.α-dimethyl-β-vinyl-propionsäure (Bd. III, S. 381) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ (Blaise, Courtot, *Bl.* [3] **35**, 365). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 90—95°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Carbanilsäurederivat des β-Oxy-α.α-dimethyl-β-vinyl-propionsäure-äthylesters $C_{16}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch zweimonatige Einw. von Phenylisocyanat auf den Äthylester der β-Oxy-α.α-dimethyl-β-vinyl-propionsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Bl., C., *Bl.* [3] **35**, 365). — Krystalle (aus Petroläther). F: 66°.

Carbanilsäurederivat der aktiven 3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure $C_{15}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot HC{<}^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH(CO_2H)}{>}CH_2$. *B.* Beim Erwärmen der aktiven 3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure (Bd. X, S. 11) mit Phenylisocyanat (Tiemann, Semmler, *B.* **28**, 2144). — Krystalle (aus Ligroin). F: 193—194°.

Carbanilsäurederivat der α-[3-Oxy-4-methyl-cyclohexyl]-propionsäure $C_{17}H_{23}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH[CH(CH_3)\cdot CO_2H] \\ CH(CH_3)\text{———————} CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus α-[3-Oxy-4-methyl-cyclohexyl]-propionsäure (Bd. X, S. 18) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (SEMMLER, *B.* **36**, 769). — F: 227°.

Carbanilsäurederivat des Salicylsäure-methylesters $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester (Bd. X, S. 70) und Phenylisocyanat bei 1-stdg. Erhitzen auf 180° (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 874), oder bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart basischer Katalysatoren, z. B. Natriumacetat, Tripropylamin usw. (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 86). — Nadeln (aus 3 Tln. Äther und 1 Tl. Petroläther). F: 96° (L.), 117° (M., C.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Salicylsäureanilid (Syst. No. 1647) (L.).

Carbanilsäurederivat des Salicylsäure-äthylesters $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester (Bd. X, S. 73) und $C_6H_5\cdot N:CO$ bei Gegenwart basischer Katalysatoren (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 67). — Krystalle (aus CS_2). F: 98° bis 100°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

Carbanilsäurederivat des Salicylsäure-phenylesters $C_{20}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäurephenylester (Bd. X, S. 76) und $C_6H_5\cdot N:CO$ im geschlossenen Rohr bei 160° (ECKENROTH, WOLF, *B.* **26**, 1466). Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 10 g Carbanilid (S. 352) mit 12 g Salicylsäurephenylester (E., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241—242°. Sublimiert leicht.

Carbanilsäurederivat des Salicylsäure-α-naphthylesters $C_{24}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure-α-naphthylester (Bd. X, S. 80) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ unter Druck (E., W., *B.* **26**, 1466). — Nadeln. F: 244°. Leicht sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Carbanilsäurederivat des Salicylsäure-β-naphthylesters $C_{24}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure-β-naphthylester (Bd. X, S. 80) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ unter Druck (E., W., *B.* **26**, 1466). — Goldgelbe Blättchen. F: 268°. Nicht sublimierbar.

O-Carbanilsäurederivat des Salicylamids (Bd. X, S. 87) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Carbonylsalicylamid $C_6H_4<\begin{matrix}O—CO \\ CO—NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) und Anilin auf unterhalb 184° (BOGISCH, Dissert. [Rostock 1889], S. 36; *J.* **1888**, 1678). — Nadeln (aus viel Alkohol). F: 194° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Unlöslich in Ammoniak und Kalilauge. Beständig gegen Salzsäure bei 150°. Wird durch konz. Ammoniak bei 150° zersetzt unter Bildung von Anilin, Salicylamid und Salicylsäure. Liefert beim Erhitzen mit Anilin bei 210° N.N'-Diphenyl-harnstoff, Salicylamid und Salicylanilid.

Carbanilsäurederivat des 3-Oxy-benzoesäure-methylesters $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 139) mit Phenylisocyanat in äther. Lösung (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 89). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116°.

Carbanilsäurederivat des 4-Oxy-benzoesäure-methylesters $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 158) mit $C_6H_5\cdot N:CO$ in äther. Lösung (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 89). — Krystalle (aus Benzol). F: 134—135°.

Carbanilsäurederivat der Mandelsäure $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Mandelsäureäthylester (Bd. X, S. 202) mit Phenylisocyanat und kurzes Kochen des entstandenen Äthylesters mit der berechneten Menge Natronlauge (LAMBLING, *Bl.* [3] **19**, 775). — Nadeln (aus Äther durch Petroläther), Rauten oder Prismen (aus Chloroform). F: 146°; löslich in Äther und Alkohol (L., *Bl.* [3] **19**, 776). — Salze: L., *Bl.* [3] **27**, 450. $NaC_{15}H_{12}O_4N + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser. — $AgC_{15}H_{12}O_4N$. Käsiger, aus Nadeln bestehender Niederschlag, der durch heißes Wasser teilweise zersetzt wird. — $Ba(C_{15}H_{12}O_4N)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Carbanilsäurederivat des Mandelsäureäthylesters $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 93°; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (L., *C. r.* **127**, 66; *Bl.* [3] **19**, 775).

Carbanilsäurederivat des Mandelsäurenitrils $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Mandelsäurenitril mit Phenylisocyanat auf 110° (L., *C. r.* **127**, 66; *Bl.* [3] **19**, 776). — Mikroskopische Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 105°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Carbanilsäurederivat des Phenyl-oxymethylen-essigsäure-methylesters $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-methylesters (Bd. X, S. 686) und Phenylisocyanat (BÖRNER, *C.* **1900 I,** 122). — Nadeln (aus warmem Alkohol). F: 133—134°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in warmem Alkohol und Benzol.

Carbanilsäurederivat des Phenyl-oxymethylen-essigsäure-äthylesters $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Stehen der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 687) mit Phenylisocyanat (WISLICENUS, *A.* **291**, 200). Entsteht auch durch Einw. von Phenylisocyanat auf die β-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 688) (MICHAEL, B. **39**, 204; *A.* **391** [1912], 245, 272). — Blättchen (aus Alkohol). F: 116° (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther (W.). — Zerfällt beim Erhitzen in Phenylisocyanat und Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester (W.).

Carbanilsäurederivat des Phenyl-oxymethylen-essigsäure-l-menthylesters $C_{26}H_{31}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Versetzen des gepulverten Phenyl-formyl-essigsäure-l-menthylesters (Bd. X, S. 689) mit Phenylisocyanat (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1498). — Nadeln (aus Essigester). F: 235—237° (Zers.). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Chloroform, CCl_4 und Petroläther.

Carbanilsäurederivat des Phenyl-oxymethylen-essigsäure-nitrils $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei längerem Stehen von Phenyl-formyl-essigsäure-nitril (Bd. X, S. 689) mit Phenylisocyanat (WISLICENUS, *A.* **291**, 202). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Wird erst nach Erhitzen über den Schmelzpunkt (infolge Zersetzung in Phenyl-formyl-essigsäure-nitril und Phenylisocyanat) durch $FeCl_3$ gefärbt.

Verbindung $C_{27}H_{20}O_3N_2$ aus Phenylisocyanat und Benzilsäure s. bei Phenylisocyanat, S. 445.

Carbanilsäurederivat des Benzilsäure-äthylesters $C_{23}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 20 g Benzilsäureäthylester (Bd. X, S. 345) mit 5 g Phenylisocyanat im Wasserbade (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 873). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 151°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Kochen mit n-Natronlauge Benzilsäureanilid (Syst. No. 1647).

Dicarbanilsäurederivat des Ipurolsäuremethylesters $C_{32}H_{40}O_6N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_{13}H_{25}\cdot CO_2\cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Ipurolsäuremethylester (Bd. III, S. 405) mit überschüssigem Phenylisocyanat im geschlossenen Rohre im Wasserbade (POWER, ROGERSON, *C.* **1908 II,** 887). — Krystalle. F: 96—97°. Löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

Carbanilsäurederivat des [l-Äpfelsäure]-diäthylesters $C_{15}H_{19}O_6N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diäthylester der l-Äpfelsäure (Bd. III, S. 430) und Phenylisocyanat bei 140—150° (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15,** 388). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 48°. Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, schwer in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D$: —3,4° (in 95-volumprozentigem Alkohol; c = 9,8632), + 13,5° (in Chloroform; c = 3,8284), + 12,7° (in Benzol; c = 3,9846).

Carbanilsäurederivat des Oxymethylen-bernsteinsäure-diäthylesters $C_{16}H_{19}O_6N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Aus äquimolekularen Mengen Formylbernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 795) und Phenylisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 350). — Farblose Prismen (aus Äther). F: 103—104°.

Dicarbanilsäurederivat des [d-Weinsäure]-dimethylesters $C_{20}H_{20}O_8N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des Dimethylesters der d-Weinsäure (Bd. III, S. 510) mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas Natrium in Benzol (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 381). — Prismen (aus Benzol). Monoklin sphenoidisch (BARROIS, *A. ch.* [8] **15**, 383; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 271). F: 144° (V.). $[\alpha]_D$: —63,8° (in Aceton; c = 1,3060), —59,3° (in 95-volumprozentigem Alkohol; c = 1,2780) (V.).

Dicarbanilsäurederivat des [d-Weinsäure]-diäthylesters $C_{22}H_{24}O_8N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)-]_2$. B. Aus dem Diäthylester der d-Weinsäure (Bd. III, S. 512) und $C_6H_5\cdot N:CO$ in Benzin bei 130° (HALLER, *C. r.* **121**, 193). Aus 1 Mol.-Gew. Diäthylester der d-Weinsäure und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas Natrium in

Äther im Wasserbade (VALLÉE, *A. ch.* [8] 15, 384). — Nadeln. F: 164° (H.). $[\alpha]_D$: —62,6° (in Chloroform; c = 2,0092), —53,9° (in Aceton; c = 1,4060), —53,5° (in 95-volumprozentigem Alkohol; c = 1,0435), +38,6° (in Schwefelkohlenstoff; c = 1,0560), —30,6° (in Benzol; c = 1,0906) (V.).

Dicarbanilsäurederivat des [d-Weinsäure]-dipropylesters $C_{24}H_{28}O_8N_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. des Dipropylesters der d-Weinsäure und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas Natrium in Äther im Wasserbade (V., *A. ch.* [8] 15, 386). — Prismen (aus 80%igem Alkohol). F: 124°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Aceton und Benzol. $[\alpha]_D$: —47,4° (in 95-volumprozentigem Alkohol; c = 1,09), —41,1° (in Aceton; c = 1,114), —33,5° (in Benzol; c = 1,07).

Dicarbanilsäurederivat des [d-Weinsäure]-diisobutylesters $C_{26}H_{32}O_8N_2$ = $\{C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH[CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]-\}_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Ester und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas Natrium in Äther im Wasserbade (V., *A. ch.* [8] 15, 387). — Krystalle (aus 60-volumprozentigem Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: —41,35° (in 95-volumprozentigem Alkohol; c = 1,088), —40,5° (in Aceton; c = 1,1735), —40,8° (in Benzol; c = 1,0610).

Dicarbanilsäurederivat des 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylesters $C_{26}H_{22}O_8N_2Cl_2$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_6Cl_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 557) mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und wenig Benzol auf 150° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 260). — Krystallpulver. F: 195°. Unlöslich in Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Benzol auf 200° in 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester und Phenylisocyanat.

Dicarbanilsäurederivat des 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylesters $C_{26}H_{22}O_8N_2Br_2$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_2C_6Br_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 558) mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und wenig Benzol bei 140° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 264). — Krystallinisch. Schmilzt bei ca. 200°.

Carbanilsäurederivat des Citronensäure-triäthylesters $C_{19}H_{25}O_8N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen an Citronensäuretriäthylester (Bd. III, S. 568) und Phenylisocyanat auf 130° (VALLÉE, *A. ch.* [8] 15, 389). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 67°.

Carbanilsäurederivat des Citronensäure-diäthylester-amids $C_{17}H_{22}O_7N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CO\cdot NH_2)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Citronensäurediäthylester-amid (Bd. III, S. 569) und Phenylisocyanat in Benzol (SCHROETER, *B.* 38, 3200). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146° (Zers.).

Carbanilsäurederivat der Enolform des Äthoxalylbernsteinsäuredinitrils $C_{15}H_{13}O_4N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CN)\cdot CH_2\cdot CN$. Die mit dieser Strukturformel von WISLICENUS, BERG, *B.* 41, 3764, beschriebene Verbindung ist von DIECKMANN, *B.* 44 [1911], 986, als 5-Phenylureido-3-cyan-furan-carbonsäure-(2)-äthylester

$$\begin{array}{c}HC\text{——}C\cdot CN\\ \parallel\qquad\quad\parallel\\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{—}O\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{c}H_2C\text{——}C\cdot CN\\ |\qquad\quad\parallel\\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:C\text{—}O\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$$

erkannt worden. Sie ist daher unter Syst. No. 2621 angeordnet.

Tricarbanilsäurederivat des Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters $C_{33}H_{29}O_{10}N_3$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phloroglucindicarbonsäureester (Bd. X, S. 577) und Phenylisocyanat in Gegenwart einer Spur Soda bei 100° (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* 37, 4632, 4637). — Krystalle. F: 150—155°. Fast unlöslich in Benzol. — Wird durch methylalkoholisches Kali in Phloroglucindicarbonsäureester und Carbanilsäuremethylester gespalten.

Tetracarbanilsäurederivat des Tetraoxy-terephthalsäure-diäthylesters $C_{40}H_{34}O_{12}N_4$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_4C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Tetraoxy-terephthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 585) mit 4 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und etwas $CHCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 170° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 267). — Orangegelbes Pulver. F: 258—260°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Anilin ab.

Carbanilsäurederivat des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters $C_{21}H_{27}O_7N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3)C\!<\!\begin{smallmatrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot OH(CH_3)\\ CH_2\text{———————}CO\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. der β-Form (Ketoform) des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters (Bd. X, S. 1014) und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat bei mehrmonatigem Stehen (RABE, ELZE, *A.* **323**, 102). — Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt bei 210° (vorher sinternd).

ε) Esterartige Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen Amino-oxy-Verbindungen.

Carbanilsäure-[β-methylanilino-äthyl]-ester $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methylanilino-äthylalkohol (S. 182) mit Phenylisocyanat im Wasserbade (GAULT, *Bl.* [4] **6**, 374). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64—65°.

Carbanilsäure-[γ-diäthylamino-propyl]-ester $C_{14}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Diäthylamino-propylalkohol (Bd. IV, S. 288) mit Phenylisocyanat im Wasserbade (GAULT, *Bl.* [4] **6**, 377). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 250°.

Carbanilsäure-[äthyl-(β-diäthylamino-äthyl)-carbin]-ester $C_{16}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-carbinol (Bd. IV, S. 293) und Phenylisocyanat in äther. Lösung (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 547). — $C_{16}H_{26}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. F: 134°.

ζ) Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und anorganischen Säuren.

Carbanilsäure-chlorid, Chlorameisensäure-anilid, Chlorformanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot COCl$. *B.* Beim Vermischen von 10 g Carbanilsäure-äthylester (S. 320) mit 12,5 g PCl_5 unterhalb 55° (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 71). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in Phenylisocyanat (S. 437) (HENTSCHEL, *B.* **16**, 1178), zuerst unter Wasserkühlung und dann bei 55° (L., ST.). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in Kohlensäure-äthylester-chlorid-anil $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. 446) bei 15° und schließlich bei 40—50° (L., ST., *Am.* **16**, 74). — *Darst.* Man leitet Chlorwasserstoff durch ein Gemisch von 12,5 g PCl_5 und 10 g Carbanilsäure-äthylester unter Zusatz von etwas Chloroform, bis fast alles $POCl_3$ weggetrieben ist, und fällt das entstandene Carbanilsäurechlorid mit Ligroin (FOLIN, *Am.* **19**, 337). — Krystallinische Masse. F: 58—59° (L., ST.). Zerfällt bei 100° in Phenylisocyanat und Chlorwasserstoff (L., ST.).

Orthokohlensäure-phenylester-dichlorid-anilid, Anilinoorthoameisensäure-phenylester-dichlorid $C_{13}H_{11}ONCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CCl_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil $C_6H_5\cdot N:CCl\cdot O\cdot C_6H_5$ (S. 446) in Petroläther (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **17**, 107). — F: 65° (Zers.). Wird durch Wasser in Carbanilsäurephenylester zersetzt.

Carbanilsäure-bromid, Bromameisensäure-anilid, Bromformanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot COBr$. *B.* Aus Phenylisocyanat und trocknem Bromwasserstoff (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **17**, 99). — Krystalle. Riecht stechend. F: 67° (bei raschem Erhitzen). Zersetzt sich bei 85—100° in HBr und Phenylisocyanat.

η) Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und Ammoniak.

Phenylharnstoff $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. einer alkoh. Lösung von 3 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Knallquecksilber (Bd. I, S. 722) in der Kälte, neben N.N'-Diphenyl-guanidin (STEINER, *B.* **7**, 1245; **8**, 518). Beim langsamen Einleiten von Cyansäuredampf in kalt gehaltenes trocknes Anilin (HOFMANN, *A.* **70**, 131). Aus Anilin und Cyansäure beim Stehen in äther. Lösung (WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 33). Beim Mischen der wäßr. Lösung von schwefelsaurem (HO., *A.* **57**, 265) oder salzsaurem (HO., *A.* **70**, 131; WEITH, *B.* **9**, 821) Anilin mit Kaliumcyanat. Bei der Einw. einer wäßr. Lösung von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) auf Anilin (HO., *A.* **70**, 130). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anilin und Harnstoff im geschlossenen Rohr (FLEISCHER, *B.* **6**, 995). Aus Cyanformanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CN$ (S. 285) und wäßr. Ammoniak (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **36**, 2982). Beim Kochen von Carbanilsäure-phenylester (S. 327) mit verd. wäßr. Ammoniak (GUMPERT, *J. pr.* [2] **62**, 281). Aus Carbanilsäurechlorid und konz. wäßr. Ammoniak (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 72). Aus Phenylcyanamid (S. 368) in alkoh. oder äther. Lösung durch Zusatz von Wasser (CAHOURS, CLOËZ, *A.* **90**, 93). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit Harnstoff auf 160—170°, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A.* **352**, 82). Aus Phenylthioharnstoff (S. 388) beim Erwärmen mit Silbernitratlösung (HO., *C. r.* **47**, 424; *A. ch.* [3] **54**, 204; *J.* **1858**, 350) oder Eisenchloridlösung (SCHIFF, *A.* **146**, 339). Aus Phenylisocyanat (S. 437) und

Ammoniak (Ho., *A.* **74**, 14). Aus dem Kaliumsalz des Benzhydroxamsäure-acetats (Bd. IX, S. 303) oder dem der Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) durch Erwärmen mit verd. Ammoniak (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 192). Durch Behandeln eines Gemisches von Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) und wasserfreier Soda in Chloroform mit Benzolsulfochlorid und Kochen des Produktes mit Wasser (TIEMANN, B. **24**, 4164; PINNOW, *B.* **24**, 4171).

Darst. Man löst 1 Mol.-Gew. Anilin in der berechneten Menge Salzsäure und versetzt dann mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanatlösung (WEITH, *B.* **8**, 820).

Nadeln oder Blätter (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *Ann. d. Physik* **152**, 284; *J.* **1874**, 798; MEZ, *Z. Kr.* **35**, 251; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 261). F: 147° (STEINER, *B.* **8**, 519). D: 1,302 (MEZ). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem, leicht in Alkohol (Ho., *A.* **70**, 133), wenig in Äther (SCHOLL, HOLDERMANN, *A.* **345**, 379 Anm.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 880,0 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264).

Phenylharnstoff zerfällt beim Erhitzen auf 160° größtenteils unter Bildung von N.N'-Diphenyl-harnstoff und Harnstoff (SCHIFF, *A.* **352**, 83; vgl. Ho., *A.* **70**, 136; STEINER, *B.* **8**, 519). Liefert beim Erhitzen in Glycerinlösung NH_3 und Anilin (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1805 II**, 117). Entwickelt beim Erwärmen mit alkal. Alkalihypochloritlösung Stickstoff (OE. DE Co., *C. r.* **126**, 907). Leitet man in die Lösung von Phenylharnstoff in $50^0/_0$iger Essigsäure bei 40° 1 Mol.-Gew. Chlor ein, so entstehen [4-Chlor-phenyl]-harnstoff und [2-Chlor-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1670); Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor führt zu [2.4-Dichlor-phenyl]-harnstoff (DOHT, *M.* **27**, 221). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. wirksames Chlor enthaltender Chlorkalklösung auf die Lösung von Phenylharnstoff in $50^0/_0$iger Essigsäure bei 50° entsteht [4-Chlor-phenyl]-harnstoff; unter den gleichen Bedingungen erzeugen 2 Mol.-Gew. Chlor [2.4-Dichlor-phenyl]-harnstoff, überschüssiges Chlor ein Öl (wahrscheinlich $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + HOCl$), das sich sehr bald unter Bildung von [2.4-Dichlor-phenyl]-harnstoff zersetzt (D., *M.* **27**, 218). Bei der Einw. von Brom in Eisessig erhält man neben anderen Bromsubstitutionsprodukten [4-Brom-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1670) (PINNOW, *B.* **24**, 4172). Beim Zufügen von Salzsäure (D: 1,19) zu einer Lösung von Phenylharnstoff, Kaliumjodat und Kaliumjodid in siedendem Wasser entsteht [4-Jod-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1670) (D., *M.* **25**, 944); letztere Verbindung entsteht auch beim Behandeln von Phenylharnstoff mit Jod in Alkohol bei Gegenwart von HgO (D., *M.* **27**, 217). Phenylharnstoff zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser zum Teil in N.N'-Diphenyl-harnstoff, Anilin, CO_2 und NH_3 (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **40**, 3743; vgl. ST., *B.* **8**, 519). Beim Eindampfen mit verd. Salzsäure bleibt Phenylharnstoff größtenteils unverändert; bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure tritt vollständige Spaltung ein unter Bildung von salzsaurem Anilin, CO_2, NH_4Cl und Spuren von N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., K.). Phenylharnstoff löst sich in 4 Tln. rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Sulfanilsäure und Sulfocarbanilsäure $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2H$ (HENTSCHEL, B. **18**, 978; vgl. NOELTING, B. **21**, 3155). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erfolgt Zersetzung in Anilin, CO_2 und NH_3 (ST., B. **8**, 519). Bei der Einw. von Natriumnitrit in Eisessig (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 282) oder in Gegenwart von $1^1/_2$ Mol.-Gew. HCl enthaltender verd. Salzsäure wird N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1666) gebildet; bei Gegenwart von viel überschüssiger verd. Salzsäure entstehen Phenylisocyanat und Benzoldiazoniumchlorid (DOHT, HAAGER, *M.* **24**, 844, 851, 853). Beim Erhitzen mit PCl_3 im Wasserbade erfolgt unter Abspaltung von Anilin Bildung von ms-Phenyl-biuret $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2)_2$ (S. 465) (WEITH, B. **10**, 1744; SCHIFF, *A.* **352**, 73). Beim Kochen mit Kalilauge oder Schmelzen mit Kaliumhydroxyd tritt Zersetzung ein unter Bildung von Anilin, NH_3 und Ammoniumcarbonat (HOFMANN, *A.* **70**, 133). Beim Kochen in absol. Alkohol mit Hydrazinhydrat entsteht 4-Phenyl-semicarbazid (S. 378) (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 208, 220). — Phenylharnstoff liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° Phenylurethan, NH_3, Anilin und Harnstoff (Ho., B. **18**, 3228 Anm.). Beim Erhitzen von Phenylharnstoff mit Benzoin in Alkohol auf 240° entsteht 1.4.5-Triphenyl-glyoxalon-(2) (Syst. No. 3572) (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* **284**, 34). Phenylharnstoff bildet bei 15-stdg. Kochen mit $50^0/_0$iger Essigsäure, schneller beim Kochen mit Eisessig N.N'-Diphenyl-harnstoff, NH_3, CO_2, wenig Anilin und Acetanilid (DIECKMANN, KÄMMERER, B. **40**, 3742). Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 100° (M'CREATH, *B.* **8**, 1181) oder mit Acetylchlorid in Pyridinlösung bei 0° (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 272) N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff. Gibt mit Benzoylchlorid bei 130° (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 28) oder in Pyridinlösung bei gelinder Wärme (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 271) N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff. Die Natriumverbindung des Phenylharnstoffs liefert mit Phenylpropiolsäure-äthylester in siedendem Benzol N-Phenyl-N'-phenylpropiolyl-harnstoff (S. 358) (RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1609). Phenylharnstoff gibt mit Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung 1-Phenyl-parabansäure $OC\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)\text{—}CO \\ \diagdown NH \quad\quad\; \cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) (DI., KÄ.,

B. **40**, 3741). Liefert beim Erwärmen mit Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541) ω-Phenyl-allophansäureester (S. 359) und 1-Phenyl-parabansäure (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] **32**, 18). Beim Einleiten von Dicyan in die alkoh. Lösung von Phenylharnstoff entsteht 1-Phenyl-parabansäure-diimid-(4.5) (Syst. No. 3614) (HECTOR, *Öf. Sv.* **1888**, 275). Beim Erhitzen von Phenylharnstoff mit Cyanessigsäure bei Gegenwart von Benzoesäureanhydrid im Wasserbade wird N-Phenyl-N'-cyanacetyl-harnstoff (S. 358) gebildet (BAYER & Co., D.R.P. 175415; *C.* **1906** II, 1590). Beim Erhitzen mit Diäthylcyanessigsäureäthylester und Natrium in Alkohol entsteht 5.5-Diäthyl-1-phenyl-barbitursäure-imid-(4) $OC<\begin{matrix}N(C_6H_5)—CO\\NH—C(:NH)\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$ (Syst. No. 3618) (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 334). Phenylharnstoff liefert mit Phosgen in Toluollösung im geschlossenen Rohre im Wasserbade ω.ω'-Diphenyl-biuret $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO]_2NH$ (S. 359) und Salmiak (SCHIFF, *A.* **352**, 77). Einw. von Acetessigester auf Phenylharnstoff: BEHREND, *A.* **233**, 2; KIESSLING, *A.* **349**, 299. Phenylharnstoff geht beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 180—190° in N.N'-Diphenyl-harnstoff über (WEITH, *B.* **9**, 821). Liefert mit Phenylisocyanat (S. 437) bei 120° ω.ω'-Diphenyl-biuret (S. 359) (KÜHN, HENSCHEL, B. **21**, 504). Gibt mit Anthranilsäure bei 180—200° 2.4-Dioxo-3-phenyl-tetrahydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CO—N\cdot C_6H_5\\NH—CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3591) (PAWLEWSKI, *B.* **38**, 131; KUNCKELL, *B.* **43**, 1237). — Nach Verfütterung von Phenylharnstoff an den Hund tritt im Harn p-Amino-phenol als gepaarte Schwefelsäure auf (SSALASKIN, KOWALEWSKI, *C.* **1907** II, 345).

$NaC_7H_7ON_2$. B. Man trägt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylharnstoff in der zur Lösung nötigen Menge heißem absol. Alkohol in eine 1 At.-Gew. Natrium enthaltende 5%ige Natriumäthylatlösung ein, verdunstet den Alkohol im Vakuum und erhitzt den Rückstand einige Zeit im Vakuum auf 100° (BLACHER, B. **28**, 433).

$C_7H_8ON_2 + HCl$. Blättchen. F: 114—116° (Zers.); wird durch Wasser zersetzt (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 902). — $C_7H_8ON_2 + HNO_3$. Blättchen. F: 134—135° (Zers.); wird durch Wasser zersetzt (P., K.). — $2C_7H_8ON_2 + HCl + AuCl_3$. Rote Nadeln. F: 147°; wird durch Wasser zersetzt (P., K.). — $3C_7H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 173—175° (Zers.) (P., K.).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_3N_4$. B. In geringer Menge beim Erhitzen von Phenylharnstoff mit β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) in Äther im geschlossenen Rohr auf 140—150° (KIESSLING, *A.* **349**, 314). — Nädelchen. F: 198°. Schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen der äther. Lösung von Methylisocyanat (Bd. IV, S. 77) mit Anilin; man fällt mit Ligroin (DEGNER, v. PECHMANN, B. **30**, 650). Beim Einleiten von Methylamin in die Lösung von Phenylisocyanat in trocknem Äther (SCHOLL, HOLDERMANN, *A.* **345**, 382). — Blättchen (aus heißem Wasser), flache Prismen (aus Alkohol). F: 149—150° (DE., v. P.), 150,5—151,5° (DIXON, *Soc.* **87**, 561). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol (DI.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ violett (DE., v. P.). — Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien; 8-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° spaltet nur zum Teil in CO_2, Methylamin und Anilin (DE., v. P.). Bei der Einw. von Äthylnitrat in konz. Schwefelsäure entstehen je nach der Menge des Äthylnitrats N-Methyl-N'-[4-nitro-phenyl]-harnstoff oder N-Methyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff[1]) (Syst. No. 1671) (SCH., H.; vgl. SCH., NYBERG, *B.* **39**, 2492).

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Anilin mit Dimethylcarbamidsäure-chlorid (Bd. IV, S. 73) (MICHLER, ESCHERICH, *B.* **12**, 1163). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) und Anilin (WURTZ, *Répertoire de chimie pure* **4** [1862], 203). Aus dibenzhydroxamsaurem Kalium (Bd. IX, S. 303) und Äthylamin in heißem wäßr. Alkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 193). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). F: 99° (W.).

N-[β-Chlor-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{11}ON_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Entsteht neben wenig 2-Phenylimino-oxazolidin $\begin{matrix}H_2C—O\\H_2C\cdot NH\end{matrix}>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4271) bei 1-stdg. Erhitzen von 0,8 g N.N-Äthylen-N'-phenyl-harnstoff $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

[1]) Zur Formulierung dieser Verbindung vgl. die nach Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von KNIPHORST, *R.* **44** [1925], 717.

(Syst. No. 3035) mit 8 ccm konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (GABRIEL, STELZNER, B. 28, 2937). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Essigester, schwerer in kaltem Benzol. — Beim Kochen mit Wasser entsteht 2-Phenylimino-oxazolidin, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge N.N'-Äthylen-N-phenyl-harnstoff $\begin{matrix} H_2C\cdot N(C_6H_5) \\ H_2C\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3557).

N-[β-Brom-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{11}ON_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. B. Aus β-Brom-äthylamin (Bd. IV, S. 134) und Phenylisocyanat in Benzol (MENNE, *B.* 33, 658). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107°. Geht beim Kochen mit Wasser in 2-Phenylimino-oxazolidin (Syst. No. 4271) über.

N.N-Diäthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus Diäthylamin und Phenylisocyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 3039). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol.

N-[β-Chlor-propyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von N-Allyl-N'-phenyl-harnstoff (S. 350) mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°, neben 2-Phenylimino-5-methyl-oxazolidin $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\text{——}O \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C{:}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4271) (MENNE, *B.* 33, 661). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 121°.

N-Methyl-N-propyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus Methylpropylamin (Bd. IV, S. 137) und Phenylisocyanat (STOERMER, v. LEPEL, *B.* 29, 2114). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89,5°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-sek.-Butyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

a) Derivat des d-sek.-Butylamins. *B.* Durch Entschwefeln von N-[d-sek.-Butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 390) mit HgO (URBAN, *Ar.* 242, 70). — Nadeln. F: 150°. $[\alpha]_D^{20}$: +34,32° (in $^1/_8$ n-alkoh. Lösung), $[\alpha]_D^{20}$: +38,46° (in $^1/_{16}$ n-Chloroform-Lösung).

b) Derivat des dl-sek.-Butylamins. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von N-[dl-sek.-Butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 391) mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* 67, 562). — Prismen (aus Alkohol). F: 155,5—156,5°.

N-Methyl-N-isobutyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisobutylamin (Bd. IV, S. 164) und Phenylisocyanat (STOERMER, v. LEPEL, *B.* 29, 2117). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Methyl-N-[tert.-butyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Methyl-tert.-butylamin (Bd. IV, S. 174) und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 144, 957; *Bl.* [4] 1, 615; *A. ch.* [8] 16, 96). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 118°.

N-n-Amyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylurethan mit n-Amylamin (Bd. IV, S. 175) (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* 29 II, 145). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 238,5°.

N-[α-Methyl-butyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Methyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 177) und Phenylisocyanat (MAILHE, *C. r.* 141, 114; *Bl.* [3] 33, 966; SABATIER, M., *A. ch.* [8] 16, 106). — Prismen. F: 120°.

N.N-Bis-[α-methyl-butyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{28}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3]_2$. B. Aus Bis-[α-methyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 178) und Phenylisocyanat (MAILHE, *C. r.* 141, 115; *Bl.* [3] 33, 966; SABATIER, M., *A. ch.* [8] 16, 106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

N-Methyl-N-isoamyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Methylisoamylamin (Bd. IV, S. 181) und Phenylisocyanat (STOERMER, v. LEPEL, *B.* 29, 2119). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100°.

N-[tert.-Butyl-carbin]-N'-phenyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus [tert.-Butyl-carbin]-amin (Bd. IV, S. 188) und Phenylisocyanat in Alkohol in der Wärme (FREUND, LENZE, B. 23, 2867; 24, 2158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, löslich in Alkohol und heißem Äther.

N-Isohexyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Phenylisocyanat und Isohexylamin (Bd. IV, S. 191) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 140, 485). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

N.N-Diisohexyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{19}H_{32}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Diisohexylamin (Bd. IV, S. 192) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **140**, 485). — Prismen (aus Alkohol). F: 104°.

N-[β-Äthyl-butyl]-N′-phenyl-harnstoff, N-Pseudohexyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Phenylisocyanat mit Pseudohexylamin (Bd. IV, S. 192) (FREUND, HERRMANN, *B.* **23**, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°.

N-[β.β-Dimethyl-butyl]-N′-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β.β-Dimethyl-butyl]-N′-phenyl-thioharnstoff (S. 391) und HgO (ESCHERT, FREUND, *B.* **26**, 2493). — F: 103—105°.

N-n-Heptyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus prim. n-Heptylamin (Bd. IV, S. 193) und Phenylisocyanat (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3] **33**, 963; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 102). — Nadeln. F: 63°.

N-[β-Methyl-n-octyl]-N′-phenyl-harnstoff $C_{16}H_{26}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Methyl-n-octyl]-amin (Bd. IV, S. 198) mit Phenylisocyanat in Alkohol (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* **24**, 3358). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin und Benzol, unlöslich in kaltem Eisessig.

N-n-Pentadecyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{22}H_{38}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von n-Pentadecylisocyanat (Bd. IV, S. 202) mit Anilin in Benzol (JEFFREYS, *Am.* **22**, 28). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°.

N-n-Heptadecyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{24}H_{42}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Beim Mischen von n-Heptadecylisocyanat (Bd. IV, S. 203) mit einer Lösung von Anilin in Benzol (TURPIN, *B.* **21**, 2492). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°.

N-Allyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylisocyanat (Bd. IV, S. 214) und Anilin in Benzol (MENNE, *B.* **33**, 661). Aus Allylamin (Bd. IV, S. 205) und Phenylisocyanat in Äther (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 165). Durch Entschwefelung des N-Allyl-N′-phenyl-thioharnstoffs (S. 391) in alkoh. Lösung mit Bleihydroxyd (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 164; vgl. BIZIO, *J.* **1861**, 497) oder Silbernitrat (DIXON, *Soc.* **67**, 564). Aus Allylphenylcarbodiimid $C_6H_5\cdot N:C:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (S. 449) und Ameisensäure (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 163). Beim Behandeln von 1-Allyl-3-phenyl-parabansäure $OC<\begin{matrix}N(C_6H_5)—CO\\N(C_3H_5)—CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) in Alkohol mit Barytwasser (MALY, *Z.* **1869**, 263). — Nadeln (aus Benzol). F: 115,5° (ME.), 113° (DAINS), 114,5—115,5° (DIXON, *Soc.* **67**, 564). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° 2-Phenylimino-5-methyl-oxazolidin (Syst. No. 4271) und etwas N-[β-Chlor-propyl]-N′-phenyl-harnstoff (S. 349) (ME.).

N-[β-Chlor-allyl]-N′-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Durch Entschwefelung von N-[β-Chlor-allyl]-N′-phenyl-thioharnstoff (S. 392) in alkoh. Lösung mit Silbernitrat (DIXON, *Soc.* **79**, 558). — Prismen. F: 151—152° (korr.). Ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

N-Isobutyl-N-allyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylallylamin (Bd. IV, S. 207) und Phenylisocyanat (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3044). — Faserige Krystallmasse (aus Ligroin). F: 37—39°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Benzol.

N-Cyclopropyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_3H_5$. *B.* Aus Cyclopropylamin (S. 3) und Phenylisocyanat in Petroläther (KISHNER, Ж. **37**, 312; *C.* **1905** I, 1704). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 153°.

N-Äthyl-N-cyclohexyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Äthylcyclohexylamin (S. 6) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1258). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125° (korr.).

N.N-Dicyclohexyl-N′-phenyl-harnstoff $C_{19}H_{28}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_{11})_2$. *B.* Aus Dicyclohexylamin (S. 6) und $C_6H_5\cdot N:CO$ (SA., SE., *A. ch.* [8] **4**, 379). — Nadeln. F: 169°.

N.N-Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-N′-phenyl-harnstoff $C_{21}H_{32}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_{10}\cdot CH_3)_2$.

a) **Höher schmelzende Form, α-Form.** *B.* Aus der (optisch aktiven) α-Form des Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amins (S. 11) und Phenylisocyanat (WALLACH, *A.* **346**, 265). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174—176°.

b) **Niedriger schmelzende Form, β-Form.** *B.* Aus der (optisch aktiven) β-Form des Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amins (S. 11) und Phenylisocyanat (W., *A.* **346**, 265). — F: 137—138°.

N-Carvomenthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$.

a) Derivat des aktiven Carvomenthylamins aus l-α-Phellandren (S. 19). *B.* Aus dem Amin und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WALLACH, *A.* **287**, 379). — Nädelchen. F: 185—186°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

b) Derivat des aktiven Carvomenthylamins aus d-α-Phellandren (S. 19). *B.* Aus dem Amin und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (W., *A.* **287**, 379). — Nädelchen. F: 185—186°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

c) Derivat des inaktiven Carvomenthylamins (S. 19). *B.* Aus inaktivem Carvomenthylamin und Phenylisocyanat (W., *A.* **287**, 381). Beim Mischen der unter a) und b) aufgeführten aktiven N-Carvomenthyl-N'-phenyl-harnstoffe (W.). — F: 149—150°.

N-Menthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$.

a) Derivat des l-Menthylamins in neuerem Sinn (S. 19). *B.* Aus [l-Menthyl]-isocyanat (S. 25) und Anilin (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 305). — $[\alpha]_D$: —69,68° (in Chloroform; 0,3672 g in 19,8 ccm Lösung), —81,41° (in Pyridin; 0,5854 g in 19,9 ccm Lösung), —78,32° (in Alkohol; 0,5820 g in 19,9 ccm Lösung).

b) Derivat des l-Menthylamins in älterem Sinn (S. 26). *B.* Aus l-Menthylamin in älterem Sinn und Phenylisocyanat (WALLACH, WERNER, *A.* **300**, 279). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°.

c) Derivat des d-Menthylamins in älterem Sinn (S. 28). *B.* Aus d-Menthylamin in älterem Sinn und Phenylisocyanat (WA., WE., *A.* **300**, 284). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°.

N-Thujamenthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thujamenthylamin (S. 30) und $C_6H_5 \cdot N:CO$ (WALLACH, *A.* **328**, 355). — Allmählich erhärtende, aber nicht krystallisierende Masse.

N-Propargyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C:CH$. *B.* Man versetzt eine konz. wäßr. Lösung des Oxalats des Propargylamins (Bd. IV, S. 228) mit Phenylisocyanat und dann unter Eiskühlung mit konz. Kaliumcarbonatlösung (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3042). — Nadeln (aus Wasser). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Ligroin.

[ω-Phenyl-ureido]-infracampholen $C_{15}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_{13}$. *B.* Aus Aminoinfracampholen (S. 35) und Phenylisocyanat in einem Gemisch von Äther und Petroläther (FORSTER, *Soc.* **79**, 120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°.

N-Dihydroeucarvyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. *B.* Aus Dihydroeucarvylamin (S. 38) und Phenylisocyanat (WALLACH, LÖHR, *A.* **305**, 240). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142°.

N-Dihydrocarvyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$.

a) Derivate der aktiven Dihydrocarvylamine (S. 39). F: 191° (WALLACH, *A.* **275**, 123), 192—193° (W., *C.* **1898 I**, 573).

b) Derivat des inakt. Dihydrocarvylamins (S. 39). F: 142° (W., *C.* **1898 I**, 573).

N-Isopulegyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Isopulegylamin (S. 40) und Phenylisocyanat (WALLACH, *A.* **289**, 348). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154—155°.

N-Isothujyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_4(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isothujylamin (S. 40) und Phenylisocyanat (WALLACH, *A.* **288**, 98). — Nädelchen. F: 178°.

N-α-Camphyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Camphyl-isocyanat (S. 41) und Anilin (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 737). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121°.

N-β-Thujyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Mischen von β-Thujylamin aus [β-Thujon]-oxim (S. 43) mit Phenylisocyanat (WALLACH, *A.* **286**, 97). — Prismen. F: 120°.

N-Bornyl-N'-phenyl-harnstoff und N-Neobornyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Bornylamin (S. 45) bezw. auf Neobornylamin (S. 50) (FORSTER, *Soc.* **73**, 393).

a) Derivat des Bornylamins. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 270°.

b) Derivat des Neobornylamins. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 254°.

N-Carvyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_7(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) Derivat des d-α-Carvylamins (S. 53). Krystalle. F: 187—191° (GOLDSCHMIDT, *B.* **26**, 2085).

b) Derivat des d-β-Carvylamins (S. 53). Nädelchen. F: 138° (G., *B.* **26**, 2085).

Carbanilsäurederivat des „Aminocamphens" $C_{17}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{15}$. B. Aus „Aminocamphen" (S. 55) und Phenylisocyanat in Äther (FORSTER, *Soc.* **79**, 651). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°.

N.N'-Diphenyl-harnstoff, Carbanilid $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Kupferchlorür in Anilin mit CO unter Druck (JOUVE, *C. r.* **128**, 115). Beim Erhitzen von Anilin mit Orthokohlensäure-tetraäthylester (Bd. III, S. 5) im geschlossenen Rohr auf 280° (BENDER, *B.* **13**, 699). Aus Kohlensäure-diphenylester (Bd. VI, S. 158) und Anilin beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 150—180° (ECKENROTH, *B.* **18**, 516) oder beim Kochen am Rückflußkühler (BISCHOFF, HEDENSTRÖM, *B.* **35**, 3437). Beim Einleiten von $COCl_2$ (Bd. III, S. 13) in trocknes Anilin (HOFMANN, *A.* **70**, 140) oder in eine Suspension von Anilin in Wasser (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 499). Beim Erhitzen von Anilin mit Urethan (Bd. III, S. 22) unter Druck (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 163) oder im offenen Gefäß auf 180° (SMOLKA, *M.* **9**, 199; MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 126). Beim Erhitzen von 3 Tln. Anilin mit 1 Tl. Harnstoff (Bd. III, S. 42) auf 150—170° (BAEYER, *A.* **131**, 252). Beim Erhitzen von überschüssigem Anilin mit Allophansäure-äthylester (Bd. III, S. 69) bis zum Siedepunkt des Anilins (FRERICHS, *Ar.* **237**, 316). Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin (S. 120), neben anderen Produkten (FEIST, B. **35**, 1654 Anm.; PICTET, STEINMANN, *B.* **35**, 2530). Beim Erhitzen von Silberformanilid (S. 233) (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* **12**, 501). Beim Durchleiten von Acetanilid (S. 237) durch ein rotglühendes Rohr (NIETZKI, *B.* **10**, 476). Aus Oxanilid (S. 284) beim Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd (TAUSSIG, *M.* **25**, 376). Aus Cyanformanilid (S. 285) beim Erhitzen mit Wasser (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 90), mit wasserhaltigen Lösungsmitteln, mit Alkalien, mit Anilin in alkoh. Lösung (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **38**, 2982). Beim Erhitzen von Carbanilsäure-methylester (S. 319) mit dem doppelten Gewicht Kalk auf 260°, neben anderen Produkten (NOELTING, B. **21**, 3155). Beim Kochen von Carbanilsäure-äthylester mit konz. Kalilauge (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 160). Beim Destillieren eines äquimolekularen Gemenges von Carbanilsäure-äthylester und Phenolnatrium im Wasserstoffstrom, neben Phenetol (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 499). Beim Erhitzen von Carbanilsäure-äthylester und Anilin im geschlossenen Rohr auf 160° (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 161). Aus Phenylharnstoff beim Erhitzen auf 150—160° (STEINER, *B.* **8**, 519; SCHIFF, *A.* **352**, 83), beim Kochen mit Wasser (ST., B. **8**, 519; YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 367; DIE., KÄ., *B.* **40**, 3742) oder 50%iger Essigsäure oder Eisessig (DIE., KÄ., B. **40**, 3742), beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 180—190° bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung (WEITH, *B.* **9**, 821). Aus ω-Phenyl-biuret (S. 359) beim Erhitzen auf 200—210° oder beim Kochen mit Anilin (SCHIFF, *A.* **352**, 60). Beim Erhitzen von ω.ω'-Diphenyl-biuret (S. 359) mit Anilin (HOFMANN, *B.* **4**, 266). In geringer Menge beim Erhitzen von Phenylthioharnstoff (S. 388) mit Zimtsäure (ANDREASCH, *M.* **18**, 77). Aus Thiocarbanilid (S. 394) beim Erhitzen mit alkoh. Kali (HOFMANN, *A.* **70**, 148), mit HgO in Alkohol (HO., *A.* **70**, 148), bei der Einw. von alkal. Kaliumferricyanidlösung (JACOBSON, B. **19**, 1077). Aus Thiocarbanilid beim Erhitzen mit Eisessig auf 130—140° (CAIN, COHEN, *Soc.* **59**, 329), mit 75%iger Essigsäure auf 100° oder mit anderen organischen Säuren (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 184), beim Erhitzen in Eisessiglösung in Gegenwart von Ammoniumacetat auf 100°, von salzsaurem Hydroxylamin oder Guanidin (v. WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 223). Aus Thiocarbanilid mit Phenylisocyanat in Benzol bei 180°, neben Phenylsenföl (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 272). Aus Phenylisocyanat beim Erhitzen mit Wasser (HOFMANN, *A.* **74**, 13; VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 338) oder bei Zusatz von Anilin (HO., *A.* **74**, 15) in Äther (VA., *A. ch.* [8] **15**, 339). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit wasserhaltiger Essigsäure auf 70—100° (CAIN, COHEN, *Soc.* **59**, 328; vgl. auch WERNER, *Soc.* **59**, 549). Aus ms-Phenyl-biuret $C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)_2$ (S. 465) oder ms.ω-Diphenyl-biuret $C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (S. 466) beim Erhitzen mit Anilin (SCHIFF, *A.* **352**, 75). Aus N-Nitroso-N.N'-diphenyl-cyanformamidin $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C(CN):N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1666) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 91). Durch Umlagerung von N.N'-Diphenyl-formamidoxim (Syst. No. 1932) beim Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, DESTRAZ, B. **35**, 1876). Beim Durchleiten von Succinanil (Syst. No. 3201) durch ein schwach glühendes Rohr (PICTET, CRÉPIEUX, B. **28**, 1906). Aus Diphenyl-parabansäure $OC<\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot CO\\ N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) und alkoh. Kali bei Zimmertemperatur (DIE., KÄ., *B.* **38**, 2986). Beim 2-tägigen Erhitzen von Cyanursäure (Syst. No. 3889) mit überschüssigem Anilin auf 180° (CLAUS, *A.* **179**, 126). — N.N'-Diphenyl-harnstoff entsteht durch Einw. von 10%iger Natronlauge

(1 Mol.-Gew.) auf Benz-chloramid (Bd. IX, S. 268) (1 Mol.-Gew.) bei gewöhnlicher Temperatur (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* **35**, 2750). Aus Benzhydroxamsäure-acetat (Bd. IX, S. 303) beim Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung (HANTZSCH, *B.* **27**, 1256) oder aus dessen Kaliumsalz beim Kochen mit Wasser (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 192). Aus Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Alkali in wäßr. Lösung oder aus ihrem Kaliumsalz beim Erhitzen in wäßr. Lösung (ROTERMUND, *A.* **175**, 257, 269; vgl. auch MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 137). Aus Benzazid (Bd. IX, S. 332) beim Kochen mit Wasser (CURTIUS, *B.* **27**, 780; *J. pr.* [2] **52**, 211) oder beim gelinden Erwärmen mit überschüssigem Anilin (CU., *J. pr.* [2] **52**, 217). Beim Erhitzen von Carbonylsalicylamid $C_6H_4<\begin{matrix}O-CO\\CO\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit Anilin auf 200—220° (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3651).

Darst. Man leitet Phosgen in eine wäßr. Suspension von Anilin unter Schütteln ein, kocht den ausgeschiedenen Diphenylharnstoff mehrmals mit verd. Salzsäure aus und krystallisiert ihn aus heißem Alkohol um (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 499). Man erhitzt 3 Tle. Anilin mit 1 Tl. Harnstoff auf 150—170° und krystallisiert die nach dem Erkalten erstarrte Masse aus Alkohol um (BAEYER, *A.* **131**, 252). Man erhitzt äquimolekulare Mengen Anilin und Diphenylcarbonat im Autoklaven auf 150—180° und wäscht den ausgeschiedenen Diphenylharnstoff 1—2mal mit Alkohol aus (ECKENROTH, *B.* **18**, 516).

Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 254). F: 235° (WEITH, *B.* **9**, 821; HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 500), 236° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 121), 238° bis 239° (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 367), 239,5° (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* **35**, 2750). Kp: 260° (HE.), 262° (Y., CL.). Sublimiert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 220° (HE.). D: 1,239 (MEZ). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Äther (HOFMANN, *A.* **70**, 138), ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 161; ROTERMUND, *A.* **175**, 260); schwer löslich in kaltem Chloroform (MEZ). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1612,8 Cal. (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] **55**, 264).

N.N'-Diphenyl-harnstoff zerfällt bei 3—4-stündigem Kochen zum größten Teil in N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (S. 451), CO_2 und etwas Anilin (MERZ, WEITH, *Z.* **1869**, 585; BARR, *B.* **19**, 1765). Wird beim Kochen mit Glycerin von den Glycerindämpfen unverändert mitgerissen (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 118). Bei der Einw. einer Lösung von Calciumhypochlorit in verd. Essigsäure auf die Lösung von N.N'-Diphenylharnstoff entsteht N-[4-Chlor-phenyl]-N'-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1670) (YOUNG, DUNSTAN, *Soc.* **93**, 1055, 1057). Beim Kochen von 2 g N.N'-Diphenyl-harnstoff mit 50 ccm Eisessig und 4 g Brom (BILTZ, *A.* **368**, 227) oder beim Zufügen einer Lösung der berechneten Menge Brom zu einer Lösung von N.N'-Diphenyl-harnstoff in heißem, mit überschüssigem Natriumacetat versetztem Eisessig entsteht N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1670) (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 1080). Bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat erhält man N.N'-Bis-[2.4-dibrom-phenyl]-harnstoff (CHA., O., *B.* **34**, 1080). N.N'-Diphenyl-harnstoff liefert in Eisessig beim Einleiten von salpetriger Säure N-Nitroso-N.N'-diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1666) (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 244). CURTIUS (*J. pr.* [2] **52**, 213)[1]) erhielt aus N.N'-Diphenyl-harnstoff mit konz. Salpetersäure unter Kühlung N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1671). Nach LOSANITSCH (*B.* **10**, 691; **11**, 1541) entsteht aus N.N'-Diphenylharnstoff beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff. FLEISCHER, NEMES (*B.* **10**, 1296) erhielten beim Eintragen von N.N'-Diphenyl-harnstoff in rauchende Salpetersäure (vgl. FLEISCHER, *B.* **9**, 993) eine Verbindung (N.N'.4.4'-Tetranitro-carbanilid?), die bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Bis-[4-amino-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1773) lieferte. Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° entstehen Sulfanilsäure und Sulfanilsäure-N-carbonsäure $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1923) (HENTSCHEL, *B.* **17**, 1288); erhitzt man stärker, so entsteht nur Sulfanilsäure (HENTSCHEL, *B.* **18**, 977). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenylharnstoff mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° erfolgt Zersetzung in Anilin und CO_2 (ROTERMUND, *A.* **175**, 262, 265). Beim Erhitzen mit P_2O_5 erfolgt Spaltung in Anilin und Phenylisocyanat (S. 437) (HOFMANN, *C. r.* **47**, 423; *A. ch.* [3] **54**, 202; *J.* **1858**, 348; *B.* **3**, 653). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 140—150° werden 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Harnstoff gebildet (CLAUS, *B.* **9**, 694). Bei 20-stdg. Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Druckrohr auf 130° entstehen 4-Phenylsemicarbazid (S. 378) und Anilin (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 219). Beim Schmelzen von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit NaOH erfolgt glatt Zerfall in N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und Anilin (HEN., *J. pr.* [2] **27**, 502). Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat im Wasserstoffstrom auf 220° entstehen N.N'.N''-Triphenyl-guanidin, Anilin und äthylkohlen-

---

[1]) Vgl. indessen die nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von REUDLER, *R.* **33** [1914], 59, 76.

saures Natrium (Bd. III, S. 4) (HEN., *J. pr.* [2] **27**, 500). Bei der Destillation von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) bilden sich Phenylisocyanat und Phenol, die sich zu Carbanilsäure-phenylester vereinigen (ECKENROTH, *B.* **18**, 516). N.N'-Diphenyl-harnstoff gibt mit Benzoin in Eisessig bei Siedetemperatur oder im geschlossenen Rohr bei 160° 1.3.4.5-Tetraphenyl-glyoxalon-(2) (Syst. No. 3572) (BILTZ, *A.* **368**, 219). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht unter Entwicklung von CO_2 Acetanilid (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 337). Beim Eintröpfeln von Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541) in die Suspension von N.N'-Diphenyl-harnstoff in warmem Benzol entsteht Diphenyl-parabansäure (Syst. No. 3614) (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] **32**, 21). Beim Kochen mit Malonsäure und PCl_3 in Chloroform oder mit Malonylchlorid in Chloroform wird 1.3-Diphenyl-barbitursäure $OC<\substack{N(C_6H_5)\cdot CO\\ N(C_6H_5)\cdot CO}>CH_2$ (Syst. No. 3615) gebildet (WHITELEY, *Soc.* **91**, 1338). N.N'-Diphenyl-harnstoff wird bei gewöhnlicher Temperatur von $COCl_2$ und $CSCl_2$ nicht angegriffen (WILL, *B.* **14**, 1488); beim Überleiten von $COCl_2$ über geschmolzenen N.N'-Diphenyl-harnstoff entweicht aber Phenylisocyanat (HEN., *B.* **17**, 1284). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit Harnstoff auf 160—170° erfolgt teilweise Übergang in Phenylharnstoff (SCHIFF, *A.* **352**, 82). Einw. von Acetessigester in Äther bei 140—150°: BEHREND, *A.* **233**, 11; KIESSLING, *A.* **349**, 321. Beim Erhitzen mit Anilin und PCl_3 entsteht N.N'N''-Triphenyl-guanidin (MERZ, WEITH, *Z.* **1869**, 659).

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus äquivalenten Mengen β-Oxy-äthylamin (Bd. IV, S. 274) mit Phenylisocyanat in Äther (KNORR, RÖSSLER, *B.* **36**, 1280). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Wasser, Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin, Äther.

N-[β-Äthoxy-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Amino-diäthyläther (Bd. IV, S. 275) und Phenylisocyanat in Äther (KNORR, G. MEYER, *B.* **38**, 3132). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 68—70°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

N-[β-Anilinoformyloxy-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff, O.N-Dicarbanilsäurederivat des β-Oxy-äthylamins $C_{16}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Oxy-äthylamin mit überschüssigem Phenylisocyanat (KNORR, RÖSSLER, *B.* **36**, 1280). — Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 195°.

Arabinamin-N-carbonsäureanilid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus den berechneten Mengen Arabinamin (Bd. IV, S. 304) und Phenylisocyanat in siedendem Pyridin (ROUX, *C. r.* **136**, 1080; *A. ch.* [8] 1, 172). — Blättchen. F: 179°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; 100 Tle. siedendes Wasser lösen 3 Tle.

Arabinamin-O.O.O.O.N-pentakis-carbonsäureanilid $C_{40}H_{38}O_9N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Arabinamin mit überschüssigem Phenylisocyanat (ROUX, *C. r.* **136**, 1081; *A. ch.* [8] 1, 172). — Amorph. F: 303° (bloc MAQUENNE) (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Glykamin-N-carbonsäureanilid $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen der berechneten Mengen Glykamin (Bd. IV, S. 305) und Phenylisocyanat in Pyridin (ROUX, *C. r.* **134**, 293; *A. ch.* [8] 1, 105). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Pyridin, ziemlich in heißem Alkohol und siedendem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Entwickelt mit Natriumhypobromit keinen Stickstoff.

Glykamin-O.O.O.O.O.N-hexakis-carbonsäureanilid $C_{48}H_{45}O_{11}N_7 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glykamin und überschüssigem Phenylisocyanat in der Wärme (ROUX, *C. r.* **134**, 293; *A. ch.* [8] 1, 106). — Nadeln. F: 305° (Zers.). Leicht löslich in Pyridin, schwer in siedendem Toluol, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Wird von 10%iger Salzsäure oder 10%iger Kalilauge selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, auch von Natriumhypobromit nicht zersetzt.

Mannamin-N-carbonsäureanilid $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Phenylisocyanat auf Mannamin (Bd. IV, S. 306) in siedendem Pyridin (ROUX, *C. r.* **138**, 505; *Bl.* [3] **31**, 604). — Blättchen. F: 202°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Galaktamin-N-carbonsäureanilid $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Galaktamin (Bd. IV, S. 306) und Phenylisocyanat in siedendem Pyridin (ROUX, *C. r.* **135**, 693; *A. ch.* [8] 1, 139). — Nadeln. F: 219°. Schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, leicht in Pyridin.

Galaktamin-O.O.O.O.O.N-hexakis-carbonsäureanilid $C_{48}H_{45}O_{11}N_7 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Galaktamin

mit überschüssigem Phenylisocyanat (ROUX, *C. r.* **135**, 693; *A. ch.* [8] 1, 141). — Nadeln. F: 325° (bloc MAQUENNE) (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Benzin, Toluol, ziemlich in Pyridin.

[ω-Phenyl-ureidomethyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Erwärmen von Anilinoformyl-glycin-azid (S. 361) mit absol. Alkohol (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 251). — Nädelchen (aus heißem Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in warmem Aceton, weniger in Chloroform, fast unlöslich in heißem Wasser, Benzol und Ligroin.

[ω-Phenyl-ureidomethyl]-carbamidsäure-benzylester $C_{16}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylalkohol und Anilinoformyl-glycin-azid (S. 361) im Wasserbade (C., LE., *J. pr.* [2] **70**, 252). — Nadeln (aus Benzylalkohol). F: 204°. Leicht löslich in heißem Benzylalkohol und Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin.

N-[α-Hippurylamino-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{18}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und Hippuryl-dl-alanin-azid (Bd. IX, S. 241) in kaltem Alkohol (CURTIUS, LAMBOTTE, *J. pr.* [2] **70**, 121). — Flocken. F: 216°.

N-[α-Hippurylalanylamino-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{21}H_{25}O_4N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und inakt. Hippuryl-alanyl-alanin-azid (Bd. IX, S. 241) in warmem Äther (C., LA., *J. pr.* [2] **70**, 127). — Krystalle (aus Alkohol). F: 226°.

N-Phenyl-N'-[β-phenäthyliden]-harnstoff bezw. N-Phenyl-N'-styryl-harnstoff $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot CH_2.C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Styrylisocyanat $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot N{:}CO$ (Syst. No. 1709) und Anilin in Benzol (FORSTER, *Soc.* **95**, 439). — Prismen (aus Alkohol). F: 217°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Petroläther und kaltem Benzol.

Chinon-anilinoformylimid-semicarbazon bezw. 4-[ω-Phenyl-ureido]-benzolazoformamid $C_{14}H_{13}O_2N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von in Benzol suspendiertem Chinon-imid-semicarbazon (Bd. VII, S. 629) mit Phenylisocyanat im Wasserbade (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3809). — Gelbrote Nadeln (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei ca. 202°.

N-Phenyl-N'-acetalyl-harnstoff $C_{13}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) und Phenylisocyanat (FRITSCH, *B.* **26**, 427). — Nadeln (aus Wasser). F: 55°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht 1-Phenyl-glyoxalon-(2) (Syst. No. 3559).

N-Butyl-N'-phenyl-N-acetalyl-harnstoff $C_{17}H_{28}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Butylamino-acetal (Bd. IV, S. 310) und Phenylisocyanat in Benzollösung (PAAL, VAN GEMBER, *Ar.* **246**, 312). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 50—52°.

N-Allyl-N'-phenyl-N-acetalyl-harnstoff $C_{16}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Allylamino-acetal (Bd. IV, S. 311) und Phenylisocyanat in Benzollösung (PAAL, VAN GEMBER, *Ar.* **246**, 310). — Gelbe, schwer bewegliche Flüssigkeit. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Säuren.

N-Propyl-N-[γ-oxo-n-amyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Propylamino-diäthylketon und Phenylisocyanat (Bd. IV, S. 320) in Äther (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 550). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 115°.

Glykose-[ω-phenyl-ureid] $C_{13}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}C_6H_{12}O_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_5$. *B.* Aus Glykose und Phenylharnstoff bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure im Wasserbade (SCHOORL, *R.* **19**, 400; **22**, 66). — F: 223° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: —55° (in 0,1%iger wäßr. Lösung).

N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acetyl-urethan (Bd. III, S. 26) mit Anilin auf 125—160° (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 365). Aus Phenylharnstoff (S. 346) und Essigsäureanhydrid bei 100° (M'CREATH, *B.* **8**, 1181). Aus Phenylharnstoff und Acetylchlorid in Pyridinlösung bei 0° (WALTHER,

Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 272). Aus N.N'-Diphenyl-guanidin (S. 369) und Essigsäureanhydrid (M'Creath, *B.* **8**, 1181; Busch, Blume, Pungs, *J. pr.* [2] **79**, 537). Aus Acetamid und Phenylisocyanat (Kühn, *B.* **17**, 2882). Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Acetchloramid (Bd. II, S. 181) bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. $10^0/_0$iger Natronlauge (Stieglitz, Earle, *Am.* **30**, 418). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 183° (M'C.; K.), 183—184° (St., E.).

N.N'-Dianilinoformyl-acetamidin $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in eine mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge versetzte Lösung von salzsaurem Acetamidin (Pinner, *B.* **23**, 2923). — Nädelchen (aus Aceton). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Aceton. — Beim Kochen mit $50^0/_0$iger Essigsäure entsteht N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff.

N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Phenylharnstoff (Frerichs, *Ar.* **237**, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (F.). — Liefert bei der Einw. von KCNS in alkoh. Lösung Pseudothiohydantoin-carbonsäureanilid $HN:C\langle{S-CH_2 \atop N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO}$ (Syst. No. 4298), Pseudothiohydantoin $HN:C\langle{S-CH_2 \atop NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4298), Phenylurethan und N.N'-Diphenyl-harnstoff (F.; vgl. F., Beckurts, *Ar.* **238**, 319). Läßt sich durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure in 1-Phenyl-hydantoin $OC\langle{N(C_6H_5)\cdot CH_2 \atop NH - CO}$ (Syst. No. 3587) überführen (B., *Ar.* **237**, 345).

N-Phenyl-N'-propionyl-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylisocyanat und Propionamid (Kühn, *B.* **17**, 2881). Aus N.N'-Dianilinoformyl-propionamidin (s. u.) durch Aufkochen mit $50^0/_0$iger Essigsäure (Pinner, *B.* **23**, 2924). Aus N-Phenyl-N'-propionyl-thioharnstoff (S. 400) und $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **89**, 857). — Prismen (aus Alkohol). F: 136—137° (P.), 137° (K.), 138—139° (korr.) (D.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (K.).

N.N'-Dianilinoformyl-propionamidin $C_{17}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(C_2H_5):N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Propionamidin, Natronlauge und Phenylisocyanat (Pinner, *B.* **23**, 2924). — Nädelchen (aus Aceton). F: 169—170°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Aufkochen mit $50^0/_0$iger Essigsäure in N-Phenyl-N'-propionyl-harnstoff (s. o.) übergeführt.

N-Phenyl-N'-[α-brom-propionyl]-harnstoff $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 9 g Phenylharnstoff und 14 g α-Brom-propionylbromid in Gegenwart von Äther (Frerichs, Hollmann, *Ar.* **243**, 688). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 5-Methyl-1-phenyl-hydantoin $OC\langle{N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \atop NH - CO}$ (Syst. No. 3587).

N-Phenyl-N'-butyryl-harnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Dianilinoformyl-butyramidin (s. u.) mit Essigsäure (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 124). — Nadeln. F: 99°.

N.N'-Dianilinoformyl-butyramidin $C_{18}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Butyramidin und etwas weniger als 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 124). — Nadeln. F: 169°. Löslich in 4—5 Tln. Aceton.

N-Phenyl-N'-isobutyryl-harnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Dianilinoformyl-isobutyramidin mit $50^0/_0$iger Essigsäure (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 128). — Nadeln (aus Äther). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

N.N'-Dianilinoformyl-isobutyramidin $C_{18}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C[CH(CH_3)_2]:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isobutyramidin und etwas weniger als 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 127). — Nadeln. F: 161°.

N-Phenyl-N'-isovaleryl-harnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von N-Phenyl-N'-isovaleryl-thioharnstoff (S. 400) mit $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **67**, 1042). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99° (korr.).

N-Phenyl-N'-önanthoyl-harnstoff $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Dianilinoformyl-önanthamidin (S. 357) mit Eisessig (Pinner *B.* **28**, 476). — Nadeln. F: 89°.

N.N' - Dianilinoformyl - önanthamidin $C_{21}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3) : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Phenylisocyanat in überschüssiges Önanthamidin (Bd. II, S. 341) (PINNER, *B.* **28**, 476). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht N-Phenyl-N'-önanthoyl-harnstoff (S. 356).

N - Phenyl - N' - palmitoyl - harnstoff $C_{23}H_{38}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-palmitoyl-thioharnstoff (S. 401), gelöst in Alkohol, und 2 Mol.-Gew. $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **69**, 1596). — Nadeln. F: 90—91°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und CS_2.

N-Phenyl-N'-stearoyl-harnstoff $C_{25}H_{42}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearamidin (Bd. II, S. 385) durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 131). — Körner (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

N.N' - Dianilinoformyl - [α - campholensäure - amidin] $C_{24}H_{28}O_2N_4 =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot HC\langle{C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \atop CH_2 —— CH}\rangle$. *B.* Aus der mit K_2CO_3-Lösung versetzten wäßr. Lösung des salzsauren Amidins der rechtsdrehenden α-Campholensäure (Bd. IX, S. 72) durch Behandeln mit Phenylisocyanat (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 201). — Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 176°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton.

N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und Benzoyl-isocyanat (Bd. IX, S. 222) (BILLETER, *B.* **36**, 3220). Aus Anilin und N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (Bd. IX, S. 218) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 208). Aus Phenylharnstoff und Benzoylchlorid bei 130° (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 28). Aus Phenylharnstoff und Benzoylchlorid in Pyridinlösung bei gelinder Wärme (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 271). Aus Phenylisocyanat und Benzamid (Bd. IX, S. 195) bei 150° (KÜHN, *B.* 17, 2881). Beim Eintröpfeln einer Lösung von Jod in Xylol in eine siedende Suspension von Benzamidnatrium in Xylol (BLACHER, *B.* **26**, 435). Neben N.N'-Diphenylharnstoff beim Eintropfen einer Lösung von Benz-chloramid (Bd. IX, S. 268) in 1 Mol.-Gew. n-Kalilauge in siedendes Wasser (MOHR, *J. pr.* [2] **72**, 304). Beim Schütteln einer Lösung von Benz-chloramid in 20%iger (1 Mol.-Gew. NaOH enthaltender) Natronlauge mit Phenylisocyanat (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* **30**, 417). Aus Benz-bromamid beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. KOH in verd. wäßr. Lösung (VAN DAM, ABERSON, *R.* **19**, 330). Bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung auf Benz-bromamid (SWARTZ, *Am.* **19**, 299). Aus Benz-bromamid und Benzamidnatrium in Alkohol oder Benzol, neben anderen Produkten (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 398). Durch Behandeln von γ-Benzildioxim (Bd. VII, S. 763) in Äther mit PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BECK., KÖ., *A.* **274**, 21, 26, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (M.), 202—203° (WH., J.), 204° (BECK., KÖ.; VAN D., A.), 204—205° (BL.), 210° (BILL.). Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther, unlöslich in Wasser (KÜHN).

N-Phenyl-N'-anilinoformyl-benzamidin $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(C_6H_5): N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Anilinoformyl-benziminoisobutyläther (s. u.) und Anilin (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 371). Aus N-Phenyl-benzamidin und Phenylisocyanat (WH., *Am. Soc.* **23**, 225). — Nadeln (aus Benzol). F: 179—180° (WH., S.; WH.).

Benzoesäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(C_6H_5): N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) und Phenylisocyanat (KRÜGER, *B.* **18**, 1059). — Blättchen. F: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Phenyl-N'-[3-nitro-benzoyl]-harnstoff $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff oder warmer konz. Salzsäure auf O-Methyl-N-phenyl-N'-[3-nitro-benzoyl]-isoharnstoff (S. 367) (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 426). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther.

N - Anilinoformyl - 3 - nitro - benzamidin $C_{14}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht neben N.N'-Dianilinoformyl-3-nitrobenzamidin (S. 358) beim Eintröpfeln von Phenylisocyanat in die mit Natronlauge versetzte Lösung von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (Bd. IX, S. 366) (PINNER, *B.* **28**, 484). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

N-Anilinoformyl-benziminoisobutyläther $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : C(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Benziminoisobutyläther (Bd. IX, S. 273) (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 370). — Prismen. F: 99—100°. — Gibt bei der Spaltung mit Salzsäure N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (s. o.). Mit Anilin entsteht N-Phenyl-N'-anilinoformyl-benzamidin (s. o.).

N.N'-Dianilinoformyl-benzamidin $C_{21}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von salzsaurem Benzamidin mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge und trägt allmählich 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat ein (PINNER, *B.* **22**, 1608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol. — Löslich in heißem Eisessig unter Bildung von N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (S. 357).

N.N'-Dianilinoformyl-3-nitro-benzamidin $C_{21}H_{17}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben N-Anilinoformyl-3-nitro-benzamidin beim Eintröpfeln von Phenylisocyanat in die mit Natronlauge versetzte Lösung von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (Bd. IX, S. 386) (PINNER, *B.* **28**, 484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, wenig in $CHCl_3$ und Benzol.

N-Phenyl-N'-phenacetyl-harnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von N-Phenyl-N'-phenacetyl-thioharnstoff (S. 402) mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **69**, 866). Aus Phenacetiminomethyläther (Bd. IX, S. 440) und phosphoroxychloridhaltigem Phenylisocyanat (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 371). — Nadeln. F: 166° (WH., S.), 168—169° (korr.) (D.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Benzol, sehr leicht in Chloroform (D.).

Phenylessigsäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Digerieren einer Lösung von Phenacetamidoxim (Bd. IX, S. 446) in $CHCl_3$ mit Phenylisocyanat (KNUDSEN, *B.* **18**, 1074). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123°. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in Salzsäure.

Phenylessigsäure-[ω-phenyl-ureid]-oximäthyläther $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenacetamidoximäthyläther und Phenylisocyanat (KNUDSEN, *B.* **18**, 2482). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in Salzsäure.

p-Toluylsäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus p-Tolenylamidoxim (Bd. IX, S. 492) mit Phenylisocyanat (SCHUBART, *B.* **22**, 2436). — Krystalle. F: 155°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther.

asymm.-m-Xylylsäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen von asymm.-m-Xylylsäureamidoxim (Bd. IX, S. 533) und Phenylisocyanat in $CHCl_3$ (OPPENHEIMER, *B.* **22**, 2448). — Hellgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Wasser. Wird aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt.

N-Phenyl-N'-cinnamoyl-harnstoff $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der verd. alkoh. Lösung von N-Phenyl-N'-cinnamoyl-thioharnstoff (S. 402) mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **67**, 1047). — Prismen (aus Alkohol). F: 211—212° (korr.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Zimtsäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Zimtsäureamidoxim (Bd. IX, S. 590) mit Phenylisocyanat (WOLFF, *B.* **22**, 2398). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. Wenig löslich in heißem Wasser, schwer in Ligroin, leichter in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. Sehr schwer löslich in Alkalien und Säuren.

Zimtsäure-[ω-phenyl-ureid]-oximäthyläther $C_{18}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Zimtsäureamidoximäthyläther (Bd. IX, S. 590) mit Phenylisocyanat (WOLFF, *B.* **22**, 2398). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—156°. Schwer löslich in heißem Wasser und in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Kaum löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkalien.

N-Phenyl-N'-phenylpropiolyl-harnstoff $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C:C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylharnstoffs (S. 348) und Phenylpropiolsäure-äthylester (Bd. IX, S. 634) in siedendem Benzol (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 1609). — Prismen (aus Alkohol). F: 205°. Schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

N-Phenyl-N'-cyanacetyl-harnstoff $C_{10}H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von Phenylharnstoff mit Cyanessigsäure und Benzoesäureanhydrid im Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 175415; *C.* **1906** II, 1590). — F: 216°. Schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien.

N-Phenyl-N'-[diäthyl-cyan-acetyl]-harnstoff $C_{14}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Diäthylcyanessigester, Phenylharnstoff und Natriumäthylat (MERCK, D. R. P. 156383; *C.* **1905** I, 54). — Prismen. F: 156°. In siedendem Alkohol und Essigester löslich.

N-Phenyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, N-Phenyl-harnstoff-N'-carbonsäure-äthylester, ω-Phenyl-allophansäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Phenyl-parabansäure (Syst. No. 3614) beim Erwärmen von Phenylharnstoff mit Äthoxalylchlorid (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] **32**, 18). Aus Chlorformyl-urethan (Bd. III, S. 31) und Anilin (FOLIN, *Am.* **19**, 344). Aus Chlorformanilid (S. 346) und Urethan (F., *Am.* **19**, 346). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 106° (F.). Leicht löslich in konz. Säuren und in Alkalien (v. ST.).

N-Phenyl-harnstoff-N'-carbonsäure-benzylester, ω-Phenyl-allophansäure-benzylester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbamidsäurebenzylester (Bd. VI, S. 437) und Phenylisocyanat bei 150° (TRAUBE, *B.* **22**, 1573). — F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Allophansäure-anilid, ω-Phenyl-biuret $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus O-Methyl-N-anilinoformyl-isoharnstoff (s. u.) durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (MAC KEE, *Am.* **26**, 254). Beim Erwärmen von Oxanilhydroxamsäure-acetat (S. 286) in wäßr. verd. Ammoniumcarbonatlösung mit verd. Ammoniak auf dem Wasserbade (PICKARD, CARTER bei SCHIFF, *A.* **352**, 78) neben anderen Produkten (SCH.). — Schuppen (aus wäßr. Alkohol). F: 167° (korr.) (SCH.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (Mc K.). — Gibt keine Biuretreaktion (SCH.). Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Anilin ω.ω'-Diphenyl-biuret, beim Kochen mit Anilin N.N'-Diphenyl-harnstoff (SCH.).

ω.ω'-Diphenyl-biuret $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylharnstoff mit überschüssigem Phosgen in Toluollösung im geschlossenen Rohre im siedenden Wasserbade (SCHIFF, *A.* **352**, 77). Bei längerem Sieden von Allophansäure-äthylester (Bd. III, S. 69) oder von Biuret (Bd. III, S. 70) mit Anilin (HOFMANN, *B.* **4**, 265). Aus Monothioallophansäure-S-äthylester (Bd. III, S. 139) und Anilin (PRITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] **7**, 479). Aus Phenylharnstoff und Phenylisocyanat bei 120° (KÜHN, HENTSCHEL, *B.* **21**, 504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—210° (K., HEN.), 210°; schwer löslich in Alkohol (HOF.). — Zerfällt beim Überleiten von Chlorwasserstoff in Phenylisocyanat und Anilin (HOF.). Beim Erhitzen mit Anilin wird N.N'-Diphenyl-harnstoff (S. 352) gebildet (HOF.).

Carbonyl-bis-[ω-phenyl-harnstoff] $C_{15}H_{14}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2CO$ [1]). *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf O-Methyl-N.N'-dianilinoformyl-isoharnstoff (s. u.) (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 450). — F: 211°.

O-Methyl-N-anilinoformyl-isoharnstoff, O¹-Methyl-N^C-phenyl-isobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem O-Methyl-isoharnstoff (Bd. III, S. 74) und Phenylisocyanat in stark alkal. Lösung (Mc KEE, *Am.* **26**, 253). — Vierseitige Prismen. F: 89,5—90°. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Methylchlorid und ω-Phenyl-biuret. — $C_9H_{11}O_2N_3 + HCl$. F: 133° (Zers.).

O-Äthyl-N-anilinoformyl-isoharnstoff, O¹-Äthyl-N^C-phenyl-isobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog dem O-Methyl-N-anilinoformylisoharnstoff (s. vorangehenden Artikel) (Mc KEE, *Am.* **26**, 258). — Prismen. F: 85,5—86°. — Erhitzen mit verd. Salzsäure liefert ω-Phenyl-biuret und Äthylchlorid. — $C_{10}H_{13}O_2N_3 + HCl$. F: 141° (Zers.).

N.N'-Dianilinoformyl-guanidin $C_{15}H_{15}O_2N_5 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2C:NH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidinrhodanid (Bd. III, S. 169) und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 42). — Prismen (aus Alkohol). F: 174—175°.

O-Methyl-N.N'-dianilinoformyl-isoharnstoff $C_{16}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : C(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf O-Methyl-N-anilinoformyl-isoharnstoff (s. o.) (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 449). — F: 153°. — $2C_{16}H_{16}O_3N_4 + 3HCl$. Schmilzt bei 122° unter Abgabe von CH_3Cl.

ω-Phenyl-ureidoessigsäure, Anilinoformylglycin, ω-Phenyl-hydantoinsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von aminoessigsaurem Natrium mit Phenylisocyanat und Fällen der filtrierten Lösung durch Schwefelsäure (PAAL, *B.* **27**, 975). Aus Carbanilsäureazid (S. 388) in wenig Wasser und einer alkalischen, wäßrigen Lösung von Glykokoll (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 245). Durch Kochen von 3-Phenyl-hydantoin $OC<\begin{matrix} NH —— CH_2 \\ N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3587)

[1]) Die Konstitution dieser Verbindung wurde in der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von DAINS, GREIDER, KIDWELL (*Am. Soc.* **41**, 1008) bestätigt.

mit Barytwasser (BAILEY, *Am.* **28**, 395). — Spieße (aus Wasser). F: 195° (P.), 197° (korr.) (BAI., RANDOLPH, *B.* **41**, 2499), 208—210° (Zers.) (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **131**, 748). Löslich in ca. 70 Tln. siedendem Wasser, mäßig löslich in heißem Essigester und Alkohol, fast unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (P.). — $AgC_9H_9O_3N_2$. Nädelchen (aus Wasser) (P.).

Anilinoformyl-glycin-methylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Phenyl-hydantoinsäure und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 246). — Säulen (aus Methylalkohol). F: 143°. Leicht löslich in warmem Methylalkohol, absol. Alkohol, Benzol, Chloroform und kaltem Aceton.

Anilinoformyl-glycin-äthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester (Bd. IV, S. 340) und Phenylisocyanat in Gegenwart von Soda (WAHL, *Bl.* [3] **25**, 924) oder Natriumdicarbonatlösung (BAILEY, *Am.* **28**, 394). Aus [Carbäthoxy-methyl]-isocyanat (Bd. IV, S. 365) und Anilin (MOREL, *C. r.* **143**, 119). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von ω-Phenyl-hydantoinsäure (S. 359) und der fünffachen Menge Alkohol (PAAL, *B.* **27**, 976). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 108—109° (B.), 110° (W.), 113—114° (M.), 114° (Zers.) (P.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, mäßig in Benzol, schwer in Wasser und CS_2 (P.). — Gibt mit Natriumalkoholat 3-Phenyl-hydantoin $OC\begin{cases}NH\text{—}CH_2\\ N(C_6H_5)\cdot CO\end{cases}$ (Syst. No. 3587) (B.).

Anilinoformyl-glycin-amid $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anilinoformyl-glycin-azid (S. 361) in Äther mittels NH_3 (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 249). — Nadeln (aus heißem Wasser). Löslich in Aceton, absol. Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform.

N-[Anilinoformyl-glycyl]-methylendiamin-N'-carbonsäuremethylester $C_{13}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilinoformyl-glycyl-glycin-azid (S. 361) und siedendem Methylalkohol (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 258). — Schmilzt bei 201° unter Zersetzung. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd und CO_2 ab.

N-[Anilinoformyl-glycyl]-methylendiamin-N'-carbonsäureanilid $C_{17}H_{19}O_3N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilinoformyl-glycyl-glycin-azid (S. 361) und Anilin in Äther (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 258) — Körnige Krystallmassen (aus viel absol. Alkohol). Schmilzt bei 222° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform. — Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure CO_2 und Formaldehyd ab.

Anilinoformyl-glycyl-glycin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycylglycinester und Phenylisocyanat in wäßrig-alkalischer Lösung (E. FISCHER, FOURNEAU, *B.* **34**, 2874). Bei gelindem Kochen des entsprechenden Äthylesters (s. folgenden Artikel) mit einer wäßr. Lösung von Bariumhydroxyd (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 253). Aus Carbanilsäure-azid und einer natronalkalischen wäßrigen Lösung von salzsaurem Glycylglycin (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 254). — Nadeln (aus Wasser). F: 176° (C., L.), 175° (korr.) (Zers.) (E. FI., FOU.). Fast unlöslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in heißem Wasser und warmem absol. Alkohol, sehr leicht in Aceton (C., L.). — Spaltet bei anhaltendem Kochen mit Wasser Anilinoformylglycin ab (C., L.). — $AgC_{11}H_{12}O_4N_3$. Rötlich gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 202° unter Zersetzung (C., L.).

Anilinoformyl-glycyl-glycin-äthylester $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen einer mit 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzten Lösung von 6 g Anilinoformyl-glycyl-glycin in 18 g absol. Alkohol (E. FISCHER, FOURNEAU, *B.* **34**, 2874) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Anilinoformyl-glycyl-glycin in Alkohol unter guter Kühlung (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 254). Aus Anilinoformyl-glycin-azid (S. 361) und einer Lösung von Glycinäthylester in viel absol. Alkohol (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 252). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165° (C., L.), 165—166° (E. FI., FOU.). Leicht löslich in Aceton und absol. Alkohol, ziemlich leicht in warmem Chloroform, fast unlöslich in heißem Wasser und Benzol (C., L.). — Wird beim Kochen mit Wasser verseift (C., L.).

N-[Anilinoformyl-diglycyl]-methylendiamin-N'-carbonsäureäthylester $C_{15}H_{21}O_5N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilinoformyl-diglycyl-glycin-azid (S. 361) und siedendem Alkohol (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 262). — F: 244° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. — Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd und CO_2 ab.

Anilinoformyl-diglycyl-glycin $C_{13}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des zugehörigen Äthylesters (s. folgenden Artikel) mit Bariumhydroxyd in Wasser (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 259). — Blättchen (aus warmem Wasser).

F: 184°. Löslich in Alkohol und Wasser. — Wird bei längerem Kochen mit Wasser in Glycin und Anilinoformylglycin gespalten. Zeigt die Biuretreaktion.

Anilinoformyl-diglycyl-glycin-äthylester $C_{15}H_{20}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilinoformyl-glycyl-glycin-azid (s. u.) und Glycinäthylester in absol. Alkohol (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 259). — Blättchen (aus heißem verd. Alkohol). Schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Löslich in heißem Alkohol und Wasser, sehr wenig löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. — Wird beim Kochen mit Wasser verseift. Gibt mit FEHLINGscher Lösung die Biuretreaktion.

Anilinoformyl-diglycyl-glycin-hydrazid $C_{13}H_{18}O_4N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Anilinoformyl-diglycyl-glycinester und Hydrazinhydrat in siedendem absol. Alkohol (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 261). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 241° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. — $C_{13}H_{18}O_4N_6 + HCl$. Pulver. Schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzaldehyd-[**anilinoformyl-triglycyl-hydrazon**] $C_{20}H_{22}O_4N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Anilinoformyl-diglycyl-glycin-hydrazid in Wasser (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 261). — Pulver. F: 247,5°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Ligroin und Chloroform.

Anilinoformyl-diglycyl-glycin-azid $C_{13}H_{15}O_4N_7 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem Anilinoformyl-diglycyl-glycin-hydrazid in Eiswasser mit Natriumnitrit (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 262). — Schmilzt zwischen 160° und 170°. Löslich in Aceton, Äther und verd. Natronlauge. Verpufft beim Erhitzen über der freien Flamme.

Anilinoformyl-glycyl-glycin-hydrazid $C_{11}H_{15}O_3N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Anilinoformyl-glycyl-glycinester und Hydrazinhydrat in siedendem absol. Alkohol (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 255). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol, Benzol und Chloroform. — $C_{11}H_{15}O_3N_5 + HCl$. Pulver (aus absol. Alkohol durch Äther). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Aceton-[**anilinoformyl-diglycyl-hydrazon**] $C_{14}H_{19}O_3N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilinoformyl-glycyl-glycin-hydrazid und siedendem Aceton (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 256). — Krystallmehl. Schmilzt bei 234° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in heißem Wasser.

Benzaldehyd-[**anilinoformyl-diglycyl-hydrazon**] $C_{18}H_{19}O_3N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Anilinoformyl-glycyl-glycin-hydrazid in Wasser (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 256). — Flocken. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und den übrigen Lösungsmitteln.

Anilinoformyl-glycyl-glycin-azid $C_{11}H_{12}O_3N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem Anilinoformyl-glycyl-glycin-hydrazid in Eiswasser mit Natriumnitrit (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 257). — Krystallschaum. Schmilzt bei 108° unter Zersetzung. Schwer löslich in Aceton, sehr wenig in Äther. Löslich in verd. Natronlauge.

Anilinoformyl-glycin-nitril $C_9H_9ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Glycinnitril (Bd. IV, S. 344) und Phenylisocyanat (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 190). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Anilinoformyl-glycin-hydrazid $C_9H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Hydrazinhydrat und Anilinoformyl-glycin-methylester in siedendem Alkohol (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 247). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Wasser und Alkohol in der Wärme. — $C_9H_{12}O_2N_4 + HCl$. Krystallkörnchen (aus absol. Alkohol durch Äther). Schmilzt bei 191° unter Zersetzung.

Benzaldehyd-[**anilinoformyl-glycyl-hydrazon**] $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Anilinoformyl-glycin-hydrazid in Wasser (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 248). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 227° (Zers.). Sehr wenig löslich.

Anilinoformyl-glycin-azid $C_9H_9O_2N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem Anilinoformyl-glycin-hydrazid in viel Eiswasser durch Natriumnitrit (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 248). — Nadeln. Schmilzt bei 92° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem absol. Alkohol, schwerer in Äther; leicht löslich in verd. Natronlauge. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

N-Methyl-N-anilinoformyl-glycin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Sarkosin (Bd. IV, S. 345), gelöst in Natronlauge, und Phenylisocyanat (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3233). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 102°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Essigester und Alkohol, fast unlöslich in Äther und $CHCl_3$.

N-Methyl-N-anilinoformyl-glycin-äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung des N-Methyl-N-anilinoformyl-glycins (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3234). — Nadeln. F: 75°.

N-Methyl-N-anilinoformyl-glycin-nitril, N-Methyl-N-cyanmethyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf die äther. Lösung von Sarkosinnitril (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1200). — Blättchen (aus stark verd. Alkohol). F: 83°. — Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure und Alkohol in 1-Methyl-3-phenyl-hydantoin $OC<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot CH_2\\ N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) über.

N-Äthyl-N-anilinoformyl-glycin-nitril, N-Cyanmethyl-N-äthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Äthylaminoacetonitril (Bd. IV, S. 349) und Phenylisocyanat unter guter Kühlung (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4092). — Krystalle (aus Benzol). Sintert bei 107°, schmilzt bei 116°.

N-Phenyl-N'-selencyanacetyl-harnstoff $C_{10}H_9O_2N_3Se = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff und Selencyankalium in Gegenwart von Alkohol (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 191). — Nadeln. F: 147—148°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Diphenyl-harnstoff, nicht rein erhaltenes Diselendiglykolsäure-bis-[ω-phenyl-ureid] (?) und Pseudoselenhydantoin $HN:C<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ Se—CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure, Anilinoformyl-dl-alanin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von α-amino-propionsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (PAAL, *B.* **27**, 974, 976; vgl. KÜHN, *B.* **17**, 2884). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 168° (P.), 170° (Zers.) (K.), 173° (korr.) (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* **1902** I, 762). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (K.).

Inakt. Anilinoformyl-[alanyl-leucin A] $C_{16}H_{23}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Alanyl-leucin A (Bd. IV, S. 453) und Phenylisocyanat (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 155). — Vierseitige Plättchen (aus heißem Wasser). F: 214—218° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in heißem Essigester, sehr schwer in Äther und Benzol.

Inakt. Anilinoformyl-[alanyl-leucin B] $C_{16}H_{23}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH\cdot[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Alanyl-leucin B (Bd. IV, S. 453) und Phenylisocyanat (E. F., W., *A.* **340**, 156). — Nadeln (aus Wasser). F: 185—189° (korr.).

Anilinoformyl-dl-alanin-nitril, inakt. N-[α-Cyan-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dl-Alanin-nitril (Bd. IV, S. 391) oder inakt. Äthyliden-bis-[alanin-nitril] (Bd. IV, S. 394) in äther. Lösung und Phenylisocyanat (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1194). — Krystalle. F: 135°. — Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure und Alkohol in 5-Methyl-3-phenyl-hydantoin $OC<\begin{matrix}NH——CH\cdot CH_3\\ N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) über.

β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Amino-propionsäure (Bd. IV, S. 401) mit 1 Mol.-Gew. Phenylharnstoff auf 135—140° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 60). Beim Erwärmen der Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ (S. 296) mit Kalilauge auf 60° (H., v. D., *R.* **9**, 49). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 171—172° (Zers.) (H., v. D.), 174° (korr.) (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* **1902** I, 762). Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, reichlich in Alkohol, leicht in Aceton, sehr wenig in $CHCl_3$, Benzol und Petroläther (H., v. D.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen CO_2 und N.N'-Diphenyl-harnstoff (H., v. D.). Acetylchlorid erzeugt 3-Phenyl-hydrouracil $OC<\begin{matrix}NH——CH_2\\ N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}>CH_2$ (Syst. No. 3587) (H., v. D.). — $AgC_{10}H_{11}O_3N_2$. Amorph (H., v. D.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3N_2)_2$ (bei 100°). Nadeln (H., v. D.).

β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 52). — Nadeln. F: 84—85°. Leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther.

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-buttersäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-amino-buttersaurem Natrium (Bd. IV, S. 408) in wäßr. Lösung und Phenylisocyanat (MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2395). — Nadeln (aus 50 Tln. heißen Wassers). F: 170° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Alkohol und kaltem Wasser.

Inakt. **β-[ω-Phenyl-ureido]-buttersäure** $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-amino-buttersaurem Natrium und Phenylisocyanat in wäßr. Lösung (E. FISCHER, ROEDER, *B.* **34**, 3755 Anm.). — Prismatische Nadeln (aus 50 Tln. Wasser). Schmilzt bei 148° unter Aufschäumen. — Wird von heißer Salzsäure in eine gegen 200° schmelzende, nicht näher untersuchte Verbindung (Methylphenylhydrouracil?) übergeführt.

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-n-valeriansäure in alkal. Lösung bei 0° mit Phenylisocyanat (SLIMMER, *B.* **35**, 405). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 119° (korr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform; schwer löslich in heißem Wasser; fast unlöslich in Ligroin.

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-methyläthylessigsäure $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-methyläthylessigsäure in alkal. Lösung bei 0° mit Phenylisocyanat (SLIMMER, *B.* **35**, 407). — Krystalle (aus Wasser). F: 179—180° (korr.) (Zers.).

β-[ω-Phenyl-ureido]-isovaleriansäure $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-isovaleriansäure in alkal. Lösung bei 0° mit Phenylisocyanat (SLIMMER, *B.* **35**, 409). — Nadeln (aus Wasser). F: 137° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, löslich in 80 Tln. siedenden Wassers, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in starker Salzsäure. — Geht durch Kochen mit konz. Salzsäure in 6.6-Dimethyl-3-phenyl-hydrouracil

$OC<\begin{matrix}NH-C(CH_3)_2\\N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}>CH_2$ (Syst. No. 3587) über.

Rechtsdrehende α-[ω-Phenyl-ureido]-isovaleriansäure, Anilinoformyl-d-valin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man setzt zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 2 g d-Valin (Bd. IV, S. 427) in 17 ccm n-Natronlauge und 80 ccm Wasser allmählich und unter Schütteln 2,3 g Phenylisocyanat (E. FISCHER, *B.* **39**, 2327). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 142—147° (korr.) unter schwachem Aufschäumen. Löslich in etwa 130 Tln. heißem Wasser.

Linksdrehende α-[ω-Phenyl-ureido]-isovaleriansäure, Anilinoformyl-l-valin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der entsprechenden d-Verbindung (s. vorangehenden Artikel). — $[\alpha]_D^{20}$: —19,02° (in absol. Alkohol; 0,2862 g Substanz in 7,0648 g Lösung) (E. FISCHER, *B.* **39**, 2328).

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-isovaleriansäure, Anilinoformyl-dl-valin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen der alkal. Lösung von dl-Valin mit Phenylisocyanat bei 0° (E. FISCHER, *H.* **33**, 159; E. F., DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 470). — Blättchen (aus ca. 130 Tln. heißem Wasser oder 50%igem Alkohol). F: 162,5° (korr.) (E. F., D.), 163,5° (korr.) (Zers.) (SLIMMER, *B.* **35**, 403). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther (SL.). — Geht beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in 5-Isopropyl-3-phenyl-hydantoin $OC<\begin{matrix}NH——CH \cdot CH(CH_3)_2\\N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) über (E. F.; E. F., D.).

[ω-Phenyl-ureido]-trimethylessigsäure, [ω-Phenyl-ureido]-pivalinsäure $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf eine alkal. Lösung von Aminotrimethylessigsäure (Bd. IV, S. 432) (KOHN, SCHMIDT, *M.* **28**, 1060). — Nadeln (aus Wasser). F: 173—175°.

Akt. α-[ω-Phenyl-ureido]-isobutylessigsäure, Anilinoformyl-l-leucin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbonyl-[l-leucin]-äthylester (*Bd.* IV, S. 444) und Anilin; man verseift den zunächst entstandenen Ester (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **140**, 860). — Nadeln. F: 115°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther und siedendem Wasser.

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-isobutylessigsäure, Anilinoformyl-dl-leucin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer gekühlten Lösung von dl-Leucin (Bd. IV, S. 447) in n-Kalilauge mit Phenylisocyanat (E. FISCHER, *B.* **33**, 2381). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser), Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 165° (korr.). Löslich in 2 Tln. siedenden Alkohols oder in ca. 300 Tln. siedenden Wassers.

Anilinoformyl-dl-leucyl-glycyl-glycin $C_{17}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycyl-glycin (*Bd.* IV, S. 448) und Phenylisocyanat in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, *B.* **36**, 2991). — Sechseckige Tafeln (aus heißem Wasser). F: 182—183° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aceton, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Inakt. Anilinoformyl-[leucyl-isoserin A] $C_{16}H_{23}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-isoserin A (Bd. IV,

S. 504), gelöst in Natronlauge, und Phenylisocyanat (E. FISCHER, KOELKER, *A.* **340**, 175). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 176—177° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, sehr wenig in Petroläther.

Inakt. Anilinoformyl-[leucyl-isoserin B] $C_{16}H_{23}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-isoserin B (Bd. IV, S. 505), gelöst in Natronlauge, und Phenylisocyanat (E. FISCHER, KOELKER, *A.* **340**, 176). — Vierseitige Prismen (aus heißem Wasser). F: 192—193° (korr.).

Inakt. Anilinoformyl-[leucyl-α-methyl-isoserin A] $C_{17}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktivem N-Leucyl-α-methyl-isoserin A (Bd. IV, S. 518) in Natronlauge und Phenylisocyanat (KAY, *A.* **362**, 358). — Prismen (aus Wasser). F: 180° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Aceton und Essigester, weniger löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther.

Inakt. Anilinoformyl-[leucyl-α-methyl-isoserin B] $C_{17}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktivem N-Leucyl-α-methyl-isoserin B (Bd. IV, S. 518) in Natronlauge und Phenylisocyanat (KAY, *A.* **362**, 360). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 187° (korr.).

In alkal. Lösung rechtsdrehende α-[ω-Phenyl-ureido]-sek.-butyl-essigsäure, Anilinoformyl-d-isoleucin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Isoleucin (Bd. IV, S. 454), Phenylisocyanat und Natronlauge (F. EHRLICH, *B.* **37**, 1829; vgl. *C.* **1905 II**, 156). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, löslich in heißem Wasser, Chloroform, sehr wenig löslich in Benzol, Ligroin, CS_2. $[\alpha]_D^{20}$: +14,92° (in 5,27%iger Lösung in n-Natronlauge).

Salicylsäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Salicenylamidoxim (Bd. X, S. 98) mit Phenylisocyanat (SPILKER, *B.* **22**, 2788). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung bei 119°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther. Löst sich in Alkalien, schwerer in Säuren.

Inakt. Mandelsäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus inakt. Mandelsäure-amidoxim (Bd. X, S. 208) und Phenylisocyanat (GROSS, *B.* **18**, 2478). — Nädelchen. F: 155°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Inakt. Mandelsäure-[ω-phenyl-ureid]-oximäthyläther $C_{17}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus inakt. Mandelsäure-[amidoximäthyläther] (Bd. X, S. 208) und Phenylisocyanat (GROSS, *B.* **18**, 2479). — Blättchen. F: 119°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Inakt. β-Oxy-α-[ω-phenyl-ureido]-propionsäure, N-Anilinoformyl-dl-serin $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus dl-Serin (Bd. IV, S. 511) und Phenylisocyanat in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* **1902 I**, 762; *B.* **35**, 3792). — Nadeln (aus Wasser). F: 168—169° (korr.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Inakt. β-Äthoxy-α-[ω-phenyl-ureido]-propionsäure $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 0,9 g Äthyläther-dl-serin (Bd. IV, S. 512) in 6,8 ccm n-Natronlauge und 0,8 g Phenylisocyanat bei 0° (LEUCHS, GEIGER, *B.* **39**, 2648). — Tafeln (aus 80 Tln. heißen Wassers). F: 167—168° (korr.). Kaum löslich in Äther, leicht in Alkohol und Essigester.

Bis-[β-(ω-phenyl-ureido)-β-carboxy-äthyl]-disulfid, N.N'-Dianilinoformyl-l-cystin $C_{20}H_{22}O_6N_4S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus l-Cystin (Bd. IV, S. 507) und Phenylisocyanat in alkal. Lösung (PATTEN, *H.* **39**, 354; NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 487). — Krystalle (aus Aceton oder aus Alkohol + Wasser). F: 160° (N., M.).

Inakt. α-Oxy-β-[ω-phenyl-ureido]-propionsäure, N-Anilinoformyl-dl-isoserin $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Isoserin (Bd. IV, S. 503) in alkal. Lösung bei 0° mit Phenylisocyanat (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* **1902 I**, 762; *B.* **35**, 3796). — Rechtwinklige Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 181° (NEUBERG, MAYER, *Bio. Z.* **3**, 119), 183—184° (korr.) unter Gasentwicklung; leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (E. F., L.). Löslich in 16 Tln. Wasser von 100° und 200 Tln. Wasser von 20° (E. F., L.).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende [ω-Phenyl-ureido]-bernsteinsäure, Anilinoformyl-l-asparaginsäure $C_{11}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge oder Barytwasser auf 3-Phenyl-hydantoin-essigsäure-(5) $OC\langle{NH - CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \atop N(C_6H_5) \cdot CO}$ (Syst. No. 3697) oder [ω-Phenyl-ureido]-bernsteinsäure-mono-amid (PAAL, ZITELMANN, *B.* **36**, 3340). — Wetzsteinförmige Krystalle. F: 183°. Löslich in

Äther und Essigester, ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, unlöslich in Chloroform und Ligroin. $[\alpha]_D^{15}$: $+5,70^0$ (21,0826 g der Lösung enthalten 2,2815 g Substanz und 18,2 ccm n-Natronlauge). — Wird schon durch heißes Wasser teilweise, beim Eindampfen mit verd. Salzsäure vollständig zu 3-Phenyl-hydantoin-essigsäure-(5) anhydrisiert. — $BaC_{11}H_{10}O_5N_2 + H_2O$. Weißes amorphes Pulver.

Monoamid, Anilinoformyl-l-asparagin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin (Bd. IV, S. 476) und Phenylisocyanat in Gegenwart von Alkali (PAAL, ZITELMANN, *B.* **36**, 3338). — Prismen. F: 164°. Leicht löslich in heißem Wasser, verd. Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in kaltem Wasser und Benzol. Die wäßr. Lösung schmeckt schwach sauer. $[\alpha]_D^{18}$: $+21,66^0$ in Wasser (1,4244 g Substanz und 5,8 ccm n-Natronlauge in 16,3708 g wäßr. Lösung). — Geht durch Erhitzen mit Salzsäure quantitativ in 3-Phenyl-hydantoin-essigsäure-(5) über. — $Ag_2C_{11}H_{11}O_4N_3$. Krystalle (aus Wasser). — $Ba(C_{11}H_{12}O_4N_3)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

β-[Anilinoformylimino]-buttersäure-äthylester bezw. β-[ω-Phenyl-ureido]-crotonsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäureester (Bd. III, S. 654) und Phenylisocyanat, neben Iminoäthyl-malonsäureäthylester-anilid $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (BEHREND, F. C. MEYER, *B.* **33**, 622; *B.*, F. C. M., BUCHHOLZ, *A.* **314**, 209). — Blätter und Nadeln (aus Petroläther). F: 98—99°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge wie auch beim Kochen mit Wasser oder Alkohol 4-Methyl-1-phenyl-uracil $C_6H_5 \cdot N <\begin{smallmatrix} CO-CH \\ CO-NH \end{smallmatrix}> C \cdot CH_3$ (Syst. No. 3588).

β-[Anilinoformylimino]-buttersäure-nitril bezw. β-[ω-Phenyl-ureido]-crotonsäure-nitril $C_{11}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und Phenylisocyanat in absol. Äther (HÜBNER, *J. pr.* [2] **76**, 66; vgl. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 91). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 148°.

α-[Anilinoformylimino]-isovaleriansäure bezw. α-[ω-Phenyl-ureido]-$\beta.\beta$-dimethyl-acrylsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Äthylesters mit Natronlauge (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **131**, 1213; *Bl.* [3] **25**, 915). — F: 195—196°. Schwer löslich in Äther.

α-[Anilinoformylimino]-isovaleriansäure-äthylester bezw. α-[ω-Phenyl-ureido]-$\beta.\beta$-dimethyl-acrylsäure-äthylester $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Amino-$\beta.\beta$-dimethyl-acrylsäure-äthylester (Bd. III, S. 683) und Phenylisocyanat in Äther (B., W., *C. r.* **131**, 1213; *Bl.* [3] **25**, 915). — Nadeln. F: 130°. — Wird beim Kochen mit wäßr. Alkalien zur freien Säure verseift und beim Kochen mit wäßr. Alkohol partiell in 3-Phenyl-5-isopropyliden-hydantoin $OC<\begin{smallmatrix} NH——C:C(CH_3)_2 \\ N(C_6H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3588) verwandelt.

β-[Anilinoformylimino]-hydrozimtsäure-nitril bezw. β-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CN$. *B.* Aus 1,5 g „Benzoacetodinitril" (Bd. X, S. 681) in absol. Äther mit 1,3 g Phenylisocyanat in der Kälte (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 67; vgl. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 106). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol.

β-[ω-Phenyl-ureido]-äthan-α-sulfonsäure, N-Anilinoformyl-taurin $C_9H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Taurin (Bd. IV, S. 528) und Phenylisocyanat in Gegenwart von Alkali (PAAL, ZITELMANN, *B.* **36**, 3343). — Nadeln. Zersetzungspunkt: 175°. Leicht löslich in Wasser und wäßr. Alkohol. — $Ba(C_9H_{11}O_4N_2S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln oder Blättchen (aus Wasser).

Äthylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] $C_{16}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2—]_2$. *B.* Man löst 1,33 g salzsaures Äthylendiamin in Wasser, versetzt mit 40 ccm n-Kalilauge und schüttelt mit 2,5 g Phenylisocyanat (LOEWY, NEUBERG, *H.* **43**, 357). — Krystalle (aus Pyridin). F: 263°. Schwer löslich in siedendem Pyridin.

Tetramethylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] $C_{18}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2—]_2$. *B.* Man versetzt 0,88 g Tetramethylendiamin, in 50 ccm absolut trocknem Äther suspendiert, unter Eiskühlung mit 2,5 g Phenylisocyanat, gelöst in 30 ccm Äther (L., N., *H.* **43**, 355). — Nadeln (aus Pyridin). F: 240° (korr.). Löslich in siedendem Pyridin, Anilin, Nitrobenzol.

Pentamethylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] $C_{19}H_{24}O_2N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Aus 1,02 g Pentamethylendiamin und 2,5 g Phenylisocyanat in Äther (L., N., *H.* **43**, 356. — Nadeln. F: 207—209° (korr.). Löslich in Pyridin.

Hexamethylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] $C_{20}H_{26}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Korksäurediazid und Anilin in heißem Äther (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] **62**, 201). — Prismen (aus Alkohol). F: 220°.

Oktamethylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] $C_{22}H_{30}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Sebazinsäurediazid durch Anilin in siedendem Alkohol (STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 221). — Nadeln (aus Anilin). F: 206—207°. In den meisten Mitteln unlöslich.

α.β-Bis-[ω-phenyl-ureido]-propionsäure $C_{17}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Diamino-propionsäure und Phenylisocyanat in alkal. Lösung (NEUBERG, SILBERMANN, *B.* **37**, 344). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (Gasentwicklung). Löslich in warmem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser; unlöslich in Säuren.

α.β-Bis-[ω-phenyl-ureido]-buttersäure $C_{18}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 g α.β-Diamino-buttersäure (*Bd.* IV, S. 414) in 20 ccm Wasser mit 8,5 ccm n-Natronlauge und 3 g Phenylisocyanat und fällt durch Salzsäure (NEUBERG, *C.* **1906** II, 766). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 238°.

α.α'-Bis-[ω-phenyl-ureido]-korksäure $C_{22}H_{26}O_6N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus α.α'-Diamino-korksäure und Phenylisocyanat in alkal. Lösung (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 102). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 250°.

α.α'-Bis-[ω-phenyl-ureido]-azelainsäure $C_{23}H_{28}O_6N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Man löst 1,1 g α.α'-Diamino-azelainsäure (Bd. IV, S. 498) in 10 ccm n-Natronlauge, verdünnt mit 20 ccm Wasser, behandelt mit 1,8 g Phenylisocyanat und fällt mit Salzsäure (NEUBERG, *C.* **1906** II, 765). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 120°.

α.α'-Bis-[ω-phenyl-ureido]-sebacinsäure $C_{24}H_{30}O_6N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Man löst 1,2 g α.α'-Diamino-sebacinsäure (Bd. IV, S. 498) in 10 ccm n-Natronlauge, verdünnt mit 20 ccm Wasser, behandelt mit 1,6 g Phenylisocyanat und fällt mit Salzsäure (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 106). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210°.

N'-Benzolsulfonyl-N-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonylisocyanat (Bd. XI, S. 45) und Anilin (BILLETER, *B.* **37**, 695). — Krystallpulver (aus Chloroform). F: 158,4°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Chloroform, unlöslich in Äther.

N-Nitroso-N-äthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff mit Salzsäure und etwas überschüssigem Natriumnitrit und fällt mit Wasser (E. FISCHER, *A.* **199**, 286). — Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 387; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 262). F: 59,5° (E. F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung neben N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff eine kleine Menge (nicht isoliertes) 2-Äthyl-4-phenyl-semicarbazid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(NH_2)\cdot C_2H_5$, das beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in CO_2, Anilin und Äthylhydrazin $C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2$ zerfällt (E. F.).

N-Nitro-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Man trägt 3,4 g Methylnitramin (*Bd.* IV, S. 567) in 5,5 g Phenylisocyanat ein; ist die Temperatur auf 35—40° gestiegen, so wird allmählich ein Vol. Äther in dem Maße zugesetzt, daß die Temperatur auf 35—40° stehen bleibt (SCHOLL, HOLDERMANN, *A.* **345**, 377; SCH., NYBERG, *B.* **39**, 2491). — *B*lättchen (aus Aceton + Petroläther). Sintert bei 68°; schmilzt bei 74,5—75° unter Zers.; schwer löslich in kaltem Chloroform, Ligroin, Benzol und siedendem Äther; ziemlich leicht löslich in Aceton; zersetzt sich beim Aufbewahren (SCH., H.). — Liefert mit äther. Ammoniak Methylnitramin und Phenylharnstoff (SCH., H.). Wird durch konz. Schwefelsäure in ein Gemisch von N-Methyl-N'-[2-nitro-phenyl]-harnstoff und N-Methyl-N'-[4-nitro-phenyl]-harnstoff umgewandelt (SCH., N.). Beim Erhitzen mit Phenol auf 100° entsteht Phenylcarbamidsäurephenylester (SCH., N.). Wird durch Anilin in Äther in N.N'-Diphenyl-harnstoff und Methylnitramin gespalten (SCH., N.).

O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):NH$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylcyanamid (S. 368) und methylalkoholischer Salzsäure

(STIEGLITZ, MC KEE, *B.* 33, 810 Anm.). — Krystalle. F: 46,5° (ST., MC KEE). Kp_{10}: 124°; Kp_{15}: 133°; Kp_{23}: 140° (MC KEE, *Am.* 26. 228). Elektrische Leitfähigkeit: BRUCE, *Am. Soc.* 26, 462. — Wird durch 4-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 100° in Methylchlorid und Phenylharnstoff zersetzt (MC KEE, *Am.* 26, 230). Bei Einw. von Acetylchlorid auf O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. KOH oder bei Einw. von Acetylbromid auf das Silbersalz des O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoffs entsteht O-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isoharnstoff (s. u.) (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 430, 435). Mit Benzoylchlorid und KOH entsteht ein Gemisch zweier Benzoylderivate (MC KEE, *Am.* 26, 230). — $AgC_8H_9ON_2$ (B., *Am. Soc.* 26, 434). — $C_8H_{10}ON_2+HCl$. Schmilzt bei 90° unter Zersetzung in Methylchlorid und Phenylharnstoff; löslich in Wasser und den meisten Lösungsmitteln außer Äther, Ligroin und Benzol; die wäßr. Lösung ist neutral (MC KEE, *Am.* 26, 229; vgl. MC KEE, *Am.* 26, 262). — $2C_8H_{10}ON_2+H_2SO_4$. Platten (aus Aceton). F: ca. 139° (MC KEE, *Am.* 26, 230).

O-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isoharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. KOH (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 431). Durch Einw. von Acetylbromid auf das Silbersalz des O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoffs (*B.*, *Am. Soc.* 26, 435). — Öl. — Liefert, in Äther mit HCl behandelt, N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff (B., *Am. Soc.* 26, 435). — $AgC_{10}H_{11}O_2N_2$ (B., *Am. Soc.* 26, 435). — $2C_{10}H_{12}O_2N_2+2HCl+PtCl_4$ (B., *Am. Soc.* 26, 432).

O-Methyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff und Benzoylchlorid, in Gegenwart von KOH, neben O-Methyl-N-phenyl-N-benzoyl-isoharnstoff (S. 435) (MC KEE, *Am.* 26, 230). Durch Einw. von Anilin auf Monothiokohlensäure-O.S-dimethylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 427). — Nadeln. F: 50° (*B.*). — Liefert bei Einw. von HCl N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (MC KEE; B.) und Methylchlorid (MC KEE). — $AgC_{15}H_{13}O_2N_2$ (B.).

O-Methyl-N-phenyl-N'-[3-nitro-benzoyl]-isoharnstoff $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Monothiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-[3-nitro-benzoylimid] (Bd. IX, S. 382) (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 425). Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff (B., *Am. Soc.* 26, 425). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 124°. — Bei Einw. von KOH erfolgt Zersetzung unter Bildung von Anilin und 3-Nitro-benzoesäure.

O-Methyl-N-phenyl-N'-anilinoformyl-isoharnstoff, O¹-Methyl-Nⁿ·Nᵛ-diphenyl-isobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* 30, 171 Anm.) $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff und Phenylisocyanat in äther. Lösung (MC KEE, *Am.* 26, 233). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 111°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, schwer löslich in Ligroin. — Mit HCl entsteht Methylchlorid und ω.ω'-Diphenyl-biuret (S. 359).

O-Äthyl-N-phenyl-isoharnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):NH$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäure in eine absolut-alkoholische Lösung von Phenylcyanamid unter Eiskühlung (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* 32, 1495). — *Darst.*: MC KEE, *Am.* 26, 215. — Öl von basischem Geruch. Kp_{19}: 138,5° (ST., MC KEE); Kp_{12}: 131°; Kp_{18}: 138,5°; Kp_{32}: 155°; n_D^{23}: 1,5575 (MC KEE, *Am.* 26, 214). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; in viel Wasser mit stark alkalischer Reaktion löslich (ST., MC KEE). Elektrische Leitfähigkeit: BRUCE, *Am. Soc.* 26, 463. — Wird von Luft und Wasser nicht angegriffen, ebensowenig beim Erhitzen mit Ammoniak (MC KEE). Wenn man trocknen Chlorwasserstoff in O-Äthyl-N-phenyl-isoharnstoff einleitet und darauf auf etwa 78° erhitzt, so entstehen Äthylchlorid und Phenylharnstoff (ST., MC KEE; MC KEE). Dieselben Produkte entstehen, wenn man O-Äthyl-N-phenyl-isoharnstoff 4½ Stdn. mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. 8%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr im Wasserbad erhitzt (MC KEE). Beim Erhitzen mit Anilin werden Äthylanilin, Äthylamin, Mono- und Diphenylharnstoff erhalten; Einw. von Benzoylchlorid liefert die beiden möglichen Benzoylverbindungen $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$ und $C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (MC KEE, *Am.* 26, 214). — $AgC_9H_{11}ON_2$ (BRUCE, *Am. Soc.* 26, 435). — $C_9H_{12}ON_2+HCl$. Weiße Krystalle. Schmilzt bei 110° unter Entwicklung von Äthylchlorid; löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther; kann aus Wasser unzersetzt krystallisiert werden (MC KEE). — $2C_9H_{12}ON_2+2HCl+PtCl_4$. F: 160° (Zers.); schwer löslich in Wasser und Alkohol (ST., MC KEE; MC KEE).

O-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. O-Äthyl-N-phenyl-isoharnstoff (s. o.) und 1,05 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Äther (MC KEE, *Am.* 26, 225).

Aus Anilin und Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 219). — Öl. Zersetzt sich bei Destillation im Vakuum (MC KEE). — Liefert mit HCl Äthylchlorid und N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (MC KEE).

O-Äthyl-N-phenyl-N'-cyan-isoharnstoff (?) $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot CN$ (?) bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CN$ (?). *B.* Bei 30-stdg. Kochen von 7 g Phenylsenföl und 15 g frisch gefälltem Cyanamidsilber in 150 ccm absol. Alkohol (KÄMPF, *B.* **37**, 1684). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich. — Beim Erhitzen mit Anilin im Ölbade entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff.

N-Phenyl-O-[4-brom-phenyl]-isoharnstoff $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(O \cdot C_6H_4Br):NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4Br) \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer mit Ammoniak gesättigten äther. Lösung von Kohlensäure-[4-brom-phenylester]-chlorid-anil (S. 447) (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 983). — Schuppen (aus Alkohol). F: 142°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

N-Cyan-anilin, Phenylcyanamid (Cyananilid) $C_7H_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C:NH$. *B.* Trocknes Chlorcyan wird in eine Lösung von Anilin in wasserfreiem Äther geleitet und die vom Salmiak abfiltrierte Lösung verdunstet (CAHOURS, CLOËZ, *C. r.* **38**, 354; *A.* **90**, 91). Aus Anilin und Bromcyan in Äther (BAUM, *B.* **41**, 524). Entsteht auch beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenylthioharnstoff mit Bleioxyd (HOFMANN, *B.* **3**, 266). Aus Phenylthioharnstoff und überschüssigem $CuSO_4$ in siedender alkal. Lösung (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**, 163). Entsteht neben NaCl und Dibenzylsulfid aus 1 Mol.-Gew. Phenylthioharnstoff, 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. Natronlauge (FROMM, *B.* **28**, 1305). Aus N'-Oxy-N-phenyl-thioharnstoff (S. 412) beim Erhitzen für sich oder besser beim Kochen mit Alkohol (VOLTMER, *B.* **24**, 379). — *Darst.* Man löst 50 g Phenylthioharnstoff in überschüssiger 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbade und setzt allmählich eine konzentrierte heiße Lösung von 125 g krystallisiertem Bleizucker hinzu; man filtriert und neutralisiert das völlig erkaltete Filtrat vorsichtig mit Essigsäure (BERGER, *M.* **5**, 219; vgl. RATHKE, *B.* **12**, 773; HOFMANN, *B.* **18**, 3220). Aus phenyldithiocarbamidsaurem Ammonium in alkalisch-ammoniakalischer Lösung durch 2 Mol.-Gew. Bleicarbonat (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 367, 370). – Cyananilid hinterbleibt beim Verdunsten seiner alkoh. Lösung als ein zäher Sirup; bei längerem Stehen mit Alkohol wird es krystallinisch und krystallisiert dann aus Äther (HOF., *B.* **3**, 267) oder aus lauwarmem Wasser (HELLER, BAUER) mit $^1/_2H_2O$ (HOF., *B.* **18**, 3221). F: 47° (HOF., *B.* **18**, 3221); erweicht bei 34°; schmilzt bei 41,5° (schnell erhitzt bei 47°) (HELLER, BAUER). Schwer löslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther (CA., CL.; HOF., *B.* **3**, 267). Löslich in Kalilauge, daraus durch Essigsäure in Blättchen fällbar (R.). — Verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit in Triphenylisomelamin[1]) $HN:C\lt\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot C(:NH)}{N(C_6H_5)\cdot C(:NH)}\gt N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3889) (HOF., *B.* **18**, 3223). Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet sich Phenylharnstoff ab (CA., CL.). Ähnlich bewirkt H_2S, in eine Benzollösung von Cyananilid eingeleitet, die Bildung von Phenylthioharnstoff (WEITH, *B.* **9**, 819). Durch Einw. von Alkylhaloiden auf das Natriumsalz entstehen Alkylphenylcyanamide $C_6H_5 \cdot NR \cdot CN$ (W. TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* **33**, 1383). Vereinigt sich beim Einleiten von Salzsäuregas mit Alkohol zu O-Äthyl-N-phenyl-isoharnstoff (S. 367) (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* **32**, 1495). Einw. von Acetamid: BERGER, *M.* **5**, 453. Gibt mit Glycin ω-Phenyl-guanidinoessigsäure (S. 371) (BERGER, *B.* **13**, 992). Gibt mit N.N'-Diphenyl-guanidin (S. 369) Triphenylbiguanid (S. 371) (RATHKE, OPPENHEIM, *B.* **23**, 1673). Das Natriumsalz liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid 4-Cyanamino-azobenzol $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$ (Syst. No. 2172) (PIERRON, *C. r.* **143**, 340; *Bl.* [3] **35**, 1115; *A. ch.* [8] **15**, 225, 228). Läßt sich durch Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDschen Methode in N-Phenyl-benzamidin (S. 264) überführen (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4298).

$KC_7H_5N_2$. Wird aus den vermischten alkoholischen Lösungen von Phenylcyanamid und Kali durch Äther als weißer Niederschlag gefällt (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 650). — $AgC_7H_5N_2$ (HOFMANN, *B.* **18**, 3223; vgl. FEUERLEIN, *B.* **12**, 1602; BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] **30**, 114).

$2C_7H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (FEUERLEIN). — $2C_7H_6N_2 + 4HCl + PtCl_4$ (HOFMANN, *B.* **18**, 3222).

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienene Arbeit von ARNDT, *A.* **384**, 350.

N-Guanyl-anilin, Phenylguanidin $C_7H_9N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)_2$. *B.* Aus Cyanamid und salzsaurem (Mc Kee, *Am.* **26**, 221; Kämpf, *B.* **37**, 1682) oder salpetersaurem (Kä.) Anilin in absol. Alkohol beim Erhitzen. — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unscharf zwischen 50° und 60° (Kä.); F: ca. 66° (Mc Kee); zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum (Mc Kee). Schwer löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, sonst meist leicht löslich (Kä.). Zerfließt an der Luft (Kä.). Zieht an der Luft Wasser und CO_2 an (Mc Kee). — $C_7H_9N_3 + HNO_3$. Nadeln oder Prismen. F: 128° (Kä.). — Pikrat $C_7H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 221—222° (Kä.), 221° (Mc Kee), 208—214° (Prelinger, *M.* **13**, 100). Sehr schwer löslich in Wasser (P.). — $C_7H_9N_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbbraune Nadeln (Emich, *M.* **12**, 17). — $2C_7H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. F: 197—198°; löslich in Wasser und heißem Alkohol (Mc Kee).

N-Äthyl-N'-allyl-N''-phenyl-guanidin $C_{12}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot NH\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des N-Äthyl-N'-allyl-thioharnstoffs (Bd. IV, S. 212) mit amorphem p-Amino-phenylquecksilberchlorid $(H_2N\cdot C_6H_4\cdot HgCl)_x$ (Syst. No. 2355) scheidet sich HgS aus; man verdampft die filtrierte Lösung, zieht den Rückstand mit heißem Wasser aus, fällt die wäßr. Lösung mit Ammoniak und löst den Niederschlag in Salzsäure; beim Verdunsten der salzsauren Lösung krystallisieren Tafeln der Verbindung $C_{12}H_{17}N_3 + HgCl_2 + H_2O$ (Forster, *A.* **175**, 41).

N.N'-Diphenyl-guanidin (Melanilin) $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in Anilin (Hofmann, *A.* **67**, 129). Aus Anilin und Bromcyan auf dem Wasserbade (v. Braun, *B.* **42**, 2046). Entsteht auch beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von salzsaurem Anilin und Cyananilid (S. 368) (Cahours, Cloëz, *C. r.* **38**, 355; *A.* **90**, 93). Aus Knallquecksilber (Bd. I, S. 722) und alkoh. Anilin, neben Phenylharnstoff (Steiner, *B.* **7**, 1244). Beim Behandeln einer Lösung von Thiocarbanilid in alkoh. Ammoniak mit Bleioxyd (Hofmann, *B.* **2**, 460; Weith, Schröder, *B.* **7**, 937). Bei der Einw. von $ClHg\cdot NH_2$ auf eine alkoh. Lösung von Thiocarbanilid oder von amorphem p-Amino-phenylquecksilberchlorid $(H_2N\cdot C_6H_4\cdot HgCl)_x$ (Syst. No. 2355) auf Phenylthioharnstoff (Forster, *A.* **175**, 35). Aus N-[N.N'-Diphenyl-guanyl]-benzamidin $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ (S. 452) und alkoh. Kali (Ley, Müller, *B.* **40**, 2956). — *Darst.* Man übergießt Thiocarbanilid mit überschüssiger konz. Kalilauge, fügt ein gleiches Volumen konzentriertes wäßriges Ammoniak hinzu und dann 1½ Mol.-Gew. mit Wasser angerührte Bleiglätte; man digeriert im Wasserbade, gießt die Flüssigkeit ab und zieht das N.N'-Diphenyl-guanidin mit verd. Salzsäure aus (Rathke, *B.* **12**, 772). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Arzruni, *Ann. d. Physik* **152**, 285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 178). F: 147° (H., *B.* **2**, 688). 100 Tle. 90%iger Alkohol lösen bei 21° 9,1 Tle. (Weith, Schröder, *B.* **7**, 941), wenig löslich in kaltem Wasser (H., *A.* **87**, 136) und in Äther (v. Braun). Zerfällt bei 170° allmählich unter Bildung von NH_3, Anilin und der Verbindung $C_6H_5\cdot N:C\!\!<\!\!{NH \atop N(C_6H_5)}\!\!>\!\!C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) (Rathke, *B.* **20**, 1066; R., Oppenheim, *B.* **23**, 1670). Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 250° in CO_2, NH_3 und Anilin (W., Sch.). Aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid entstehen bei 100° N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff und Acetanilid (Mc Creath, *B.* **8**, 1181; vgl. Busch, Blume, Pungs, *J. pr.* [2] **79**, 537). Liefert mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat 1-Phenyl-parabansäure-phenylimid-(2) $C_6H_5\cdot N:C\!\!<\!\!{N(C_6H_5)\cdot CO \atop NH\text{———}CO}$ (Syst. No. 3614) (Dieckmann, Kämmerer, *B.* **40**, 3741). Setzt sich in alkoh. Lösung mit CS_2 in Thiocarbanilid und rhodanwasserstoffsaures N.N'-Diphenyl-guanidin um (W., Sch.). Verbindet sich direkt mit Phenylsenföl zu N-Phenyl-N'-[diphenylguanyl]-thioharnstoff (S. 405) (R., *B.* **12**, 774). Verbindet sich mit Phenylcyanamid (S. 368) zu Triphenylbiguanid (S. 371) (R., O., *B.* **23**, 1673).

$C_{13}H_{13}N_3 + HCl$. Gummi (Hofmann, *A.* **67**, 140). — $C_{13}H_{13}N_3 + HBr$ (H.). — $C_{13}H_{13}N_3 + HI$ (H.). — $2C_{13}H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Rhombische Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $C_{13}H_{13}N_3 + HNO_3$. Nadeln (H.). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,6 Tle. (W., Sch.). — Dioxalat $C_{13}H_{13}N_3 + C_2H_2O_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (H.). — Rhodanid. Nadeln. F: 115°; ziemlich schwer löslich in Wasser (W., Sch.). — $C_{13}H_{13}N_3 + AgNO_3$ (H.). — $C_{13}H_{13}N_3 + HCl + AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser, äußerst leicht in Äther (H.). — $2C_{13}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag (H.).

Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_{13}H_{11}N_3$. *B.* Aus Diphenylguanidin und Benzoesäureanhydrid bei 100° (Mc Creath, *B.* **8**, 384). — Monokline Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 102°.

N-Äthyl-N'.N''-diphenyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Kohlensäure-äthylimid-anil $C_6H_5\cdot N:C:N\cdot C_2H_5$ (S. 449) und Anilin bei 100° (Weith, *B.* **8**, 1531). — Aus Äthylcarbylamindibromid

(Bd. IV, S. 123) $C_2H_5\cdot N:CBr_2$ und Anilin in Chloroform (GUILLEMARD, *Bl.* [3] 33, 652). — Alkalisch reagierender Sirup; siedet unter 50 mm Druck bei 145—147° unter teilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (G.). — Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 250° in N.N'-Diphenyl-harnstoff, Äthylamin, Anilin und CO_2 zerlegt (G.). Beim Erhitzen mit KOH entsteht Äthylamin, Anilin und Kaliumcarbonat (W.). Wird durch Erhitzen mit CS_2 im Druckrohr auf 180° in N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Äthylsenföl übergeführt (G.). — Hydrobromid. Weiße Nadeln. F: 180—182°; sehr leicht löslich in Chloroform, Äthylalkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther, CS_2, Petroläther und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (G.). — $2C_{15}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (W.).

N-Phenyl-N'-benzoyl-guanidin $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Phenyl-S-benzyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff und alkoh. Ammoniak (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 26, 417). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 90—91°. Löslich in Alkohol und Benzol. — Pikrat $C_{14}H_{13}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 186°.

N-Phenyl-N'.N''-dibenzoyl-guanidin $C_{21}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenylguanidin in verd. Kalilauge und 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (MC KEE, *Am.* 26, 222). Aus salpetersaurem Phenylguanidin durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (KÄMPF, *B.* 37, 1683). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183,5° (MC KEE), 187° (KÄ.). Sehr wenig löslich (KÄ.).

N-Phenyl-N'-cyan-guanidin $C_8H_8N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von S-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 90—95° (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 720). — Büschel farbloser Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°. Löslich in warmem Alkohol, Wasser und Alkali. Wird durch Mineralsäuren aus der alkal. Lösung unverändert ausgefällt.

N-Phenyl-N'-guanyl-guanidin, ω-Phenyl-biguanid $C_8H_{11}N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* N-Phenyl-N'-guanyl-thioharnstoff (S. 403) wird sowohl durch alkoholisch-ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung als auch durch alkoholisch-ammoniakalische $HgCl_2$-Lösung in N-Phenyl-N'-guanyl-guanidin übergeführt (BAMBERGER, *B.* 13, 1582). Das Hydrochlorid entsteht bei 8-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösungen von salzsaurem Anilin und Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) im geschlossenen Rohr auf 100° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 9, 230) oder durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Anilin und Dicyandiamid im Ölbade bis zum Schmelzen und Wiedererstarren des Produktes (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] 33, 205). Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O abgeschieden (B.). — ω-Phenyl-biguanid krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und wird aus der wäßr. Lösung durch Natronlauge gefällt; zieht begierig CO_2 an (B.).

$C_8H_{11}N_5 + HCl$. Prismen. F: 237° (EMICH, *M.* 12, 16). — $C_8H_{11}N_5 + HNO_3$. Krystalle. F: 208—209° (B.). — $2C_8H_{11}N_5 + H_2SO_4$. Krystalle (B.).

Metallsalze: SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 9, 232. Die Salze zersetzen sich beim Erhitzen auf 140—150° und meist auch schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser. — $Cu(C_8H_{10}N_5)_2 + 1^1/_2H_2O$. Dunkelrosenrotes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Zieht CO_2 an. — $Cu(C_8H_{10}N_5)_2 + 2HCl + 1^1/_2H_2O$. Carminrote Krystallgruppen. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_{10}N_5)_2 + H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Rosenroter Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich in 3815 Tln. Wasser von 9,5° oder 637,6 Tln. Wasser von 100°. — $Cu(C_8H_{10}N_5)_2 + H_2CrO_4 + H_2O$. Grünlichgelber krystallinischer Niederschlag. 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich in 5686 Tln. Wasser von 7° und in 1809 Tln. Wasser von 100°. — $Co(C_8H_{10}N_5)_2 + 1^1/_2H_2O$. Himbeerrote Blättchen oder dunkelrosenrotes Pulver. 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich in 549 Tln. Wasser von 10,5°. — $Co(C_8H_{10}N_5)_2 + 2HCl + ^1/_2H_2O$. Himbeerrote Täfelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Co(C_8H_{10}N_5)_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Niederschlag, aus carminroten seideglänzenden Nadeln bestehend. — $Ni(C_8H_{10}N_5)_2$. Eigelbe mikroskopische Tafeln. Löst sich in 25952 Tln. Wasser von 10° und in 4210 Tln. Wasser von 100°. — $Ni(C_8H_{10}N_5)_2 + 2HCl$ (bei 125°). Gelbe Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser. — $Ni(C_8H_{10}N_5)_2 + H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Orangegelber krystallinischer Niederschlag. 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich in 3121 Tln. Wasser von 15,5° und in 922 Tln. Wasser von 100°.

N-Äthyl-N'-phenyl-N''-guanyl-guanidin, Äthyl-phenyl-biguanid $C_{10}H_{15}N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Entschwefeln von N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff mit HgO in Alkohol bei Gegenwart von Guanidin (CRAMER, *B.* 34, 2602). — Prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131—132°.

N.N'-Diphenyl-N''-guanyl-guanidin, α-Diphenylbiguanid $C_{14}H_{15}N_5 = (C_6H_5\cdot NH)_2C{:}N\cdot C({:}NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Nitrat entsteht durch Behandeln einer alkoh. Lösung von N-Phenyl-N'-guanyl-thioharnstoff (S. 403) mit Silbernitratlösung in Gegenwart von Anilin; die freie Base wird aus dem Nitrat durch Natronlauge gefällt (BAMBERGER, *B.* 13, 1584). — Bei der Einw. von HgO auf eine alkoh. Lösung von 2 Tln. Thiocarbanilid und 1 Tl. Guanidin in Alkohol (CRAMER, *B.* 34, 2597). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 167°; leicht löslich in Alkohol, sehr verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser und in Alkalien (C.). Reagiert alkalisch und ist luftbeständig (B.). — Geht durch Kochen mit Ameisensäure in Diphenyl-formoguanamin (Formel I bezw. II) (Syst. No. 3888), mit

$$\text{I. } \begin{array}{l} C_5H_5\cdot N\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot NH \\ \quad HC{:}N\text{———————}C{:}NH \end{array} \qquad \text{III. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot N \\ \quad CH_3\cdot C{:}N\text{———————}C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$$

$$\text{II. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot N \\ \quad HC{:}N\text{———————}C\cdot NH_2 \end{array} \qquad \text{IV. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot NH \\ \quad CH_3\cdot C{:}N\text{———————}C{:}N\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$$

Essigsäureanhydrid in Acetyldiphenyl-acetoguanamin (Formel III bezw. IV) (Syst. No. 3888) über (C.). — $C_{14}H_{15}N_5 + HCl$. F: 234—235° (C.). — $C_{14}H_{15}N_5 + HNO_3$. Nädelchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 216° (C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $2C_{14}H_{15}N_5 + 2\,HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser) (C.).

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{23}O_2N_5 = C_{14}H_{13}N_5(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen einer alkoh. Lösung von α-Diphenylbiguanid mit Benzoesäureanhydrid (CRAMER, *B.* 34, 2599). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 162°. Sehr leicht löslich in Benzol; schwer löslich in heißem Alkohol; unlöslich in Wasser, Säuren, Alkalien.

β-Diphenylbiguanid $C_{14}H_{15}N_5 = (C_6H_5)_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen s. S. 431.

Triphenylbiguanid $C_{20}H_{19}N_5 = (C_6H_5\cdot NH)_2C{:}N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_6H_5\cdot N{:}C{<}^{NH}_{N(C_6H_5)}{>}C{:}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N-Phenyl-N'-[diphenyl-guanyl]-thioharnstoff (S. 405), mit 2 Mol.-Gew. $AgNO_3$ und alkoholischem Ammoniak am Rückflußkühler; man verwandelt die heiden Basen in ihre Hydrochloride und trennt diese durch Alkohol, worin nur das Salz des Triphenylbiguanids leicht löslich ist (RATHKE, OPPENHEIM, *B.* 23, 1672). Bei einwöchigem Stehen einer äther. Lösung von 9 g N.N'-Diphenyl-guanidin (S. 369) und 7 g Phenylcyanamid (S. 368) (R., O.). — Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol. — Schwefelkohlenstoff erzeugt bei 100° Triphenylthioammelin $SC{<}^{NH\text{———}C({:}N\cdot C_6H_5)}_{N(C_6H_5)\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)}{>}NH$ bezw. $HS\cdot C{\lessdot}^{N\text{———}C({:}N\cdot C_6H_5)}_{N(C_6H_5)\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)}{>}NH$ (Syst. No. 3889). — $C_{20}H_{19}N_5 + HCl$. Wetzsteinförmige Prismen. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $2C_{20}H_{19}N_5 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Rotgelbe, schwer lösliche Krystallkörner.

N-Carboxymethyl-N'-phenyl-guanidin, ω-Phenyl-guanidinoessigsäure, N-[Phenyl-guanyl]-glycin $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Stehenlassen einer ammoniakalischen Lösung von Phenylcyanamid (S. 368) und Glycin in schwachem Alkohol (BERGER, *B.* 13, 992). — Rundliche, nicht krystallinische Körner. Bräunt sich bei 240° und schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 260°. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Salzsäure und daraus durch Ammoniak fällbar. Wird beim Eindampfen mit HCl unter Abscheidung von Clycin zersetzt.

β-[(Phenyl-guanyl)-imino]-hydrozimtsäure-nitril $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β-[Anilinothioformylimino]-hydrozimtsäure-nitril (S. 406) in alkoh. Ammoniak mit Bleioxyd im geschlossenen Rohr bei 140—160° (HÜBNER, *J. pr.* [2] 79, 69). — Weiße Blättchen (aus Benzol). F: 178°.

ϑ) Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und Hydroxylamin.

Carbanilsäurederivat des Acetoxims $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetoxim (Bd. I, S. 649) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3103). — Nadeln (aus Benzol). F: 108°.

Carbanilsäureester des Chloracetoxims $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf in Benzol gelöstes Chloracetoxim (Bd. I, S. 654) (MATTHAIOPOULOS, *B.* 31, 2396). — Krystalle (aus Benzol). F: 112°. Zersetzt sich bei 150—160° unter Gasentwicklung. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Carbanilsäurederivat des Methyl-[α-chlor-isopropyl]-ketoxims $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Methyl-[α-chlor-

isopropyl]-ketoxim (Bd. I, S. 683) und Phenylisocyanat bei 1—2-tägigem Stehen in absolut-ätherischer Lösung (J. SCHMIDT, *B.* 35, 3736). — Prismen (aus Alkohol). F: 109°.

Carbanilsäurederivat des Methyl-[α-brom-isopropyl]-ketoxims $C_{12}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Methyl-bromisopropyl-ketoxim (Bd. I, S. 684) mit Phenylisocyanat in absolut-ätherischer Lösung (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* 37, 541). — Prismen (aus wenig Alkohol). F: 88—89°.

Carbanilsäurederivat des Methyl-tert.-butyl-ketoxims $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Pinakolinoxim (Bd. I, S. 694) und Phenylisocyanat in Benzol (SCHOLL, *A.* 338, 19). — Nadeln (aus Ligroin). F: 131,5°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln, außer Alkohol.

Carbanilsäurederivat des Methyl-n-nonyl-ketoxims $C_{18}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Methylnonylketoxim (Bd. I, S. 713) in wenig Äther mit Phenylisocyanat (THOMS, *Ber. d. Deutsch. Pharmaz. Ges.* 11, 11; *C.* 1901 I, 524). — Krystalle. F: 39—41°.

Carbanilsäurederivat des α-Mesityloxims $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen von α-Mesityloxim (Bd. I, S. 738) in absolut-ätherischer Lösung mit Phenylisocyanat (HARRIES, GLEY, *B.* 32, 1334). — Nadeln (aus Petroläther oder Wasser). F: 82—83°. 1 g löst sich in 20 ccm siedendem Petroläther.

Carbanilsäurederivat des β-Mesityloxims $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen von β-Mesityloxim (Bd. I, S. 739) in absolut-ätherischer Lösung mit Phenylisocyanat (H., G., *B.* 32, 1334). — Vierseitige Tafeln (aus Petroläther oder Wasser). F: 82—83°. 1 g löst sich in 120 ccm siedendem Petroläther.

Carbanilsäurederivat des α-Oxims des 1-Methyl-1-äthylon-cyclohexans $C_{16}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus dem α-Oxim des 1-Methyl-1-äthylon-cyclohexans (Bd. VII, S. 28) und Phenylisocyanat (TARBOURIECH, *C. r.* 149, 864). — Nadeln (aus Äther). F: 79—80°.

Carbanilsäurederivat des β-Oxims des 1-Methyl-1-äthylon-cyclohexans $C_{16}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus dem β-Oxim des 1-Methyl-1-äthylon-cyclohexans (Bd. VII, S. 28) und Phenylisocyanat (T., *C. r.* 149, 864). — Krystalle (aus Äther). F: 94—95°.

Carbanilsäurederivat des [d-Campher]-oxims $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Aus [d-Campher]-oxim (Bd. VII, S. 112) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3104). — Nadeln (aus Benzol). F: 94°. Zerfällt bei 120—130° in CO_2, Carbanilid und Campholensäurenitril.

Carbanilsäurederivat des Isocarvoxims $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_5(CH_3):C(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocarvoxim (Bd. VII, S. 152) und Phenylisocyanat (G., *B.* 22, 3104). — Nadeln (aus Benzol). F: 150°.

Carbanilsäurederivat des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3104). — Prismen (aus Benzol). F: 133° (G.). $[\alpha]_D^{18}$: +31,67° (in Chloroform; p = 2,7205) (G., FREUND, *Ph. Ch.* 14, 399).

Carbanilsäurederivat des Pinenonoxims $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{14}$. *B.* Bei Einw. von Phenylisocyanat auf das Oxim des Pinenons (Bd. VII, S. 163) in Äther (GENVRESSE, *C. r.* 130, 919; *A. ch.* [7] 20, 408). — Nadeln. F: 135°. Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol.

Carbanilsäurederivat des Benz-anti-aldoxims $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 218) in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat im Wasserbade (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3101). Aus Benzaldehyd und N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff (S. 376) im Wasserbade (BECK, HASE, *A.* 355, 51, 52). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 136° (Aufschäumen) (G.; B., H.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G.). — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, N.N'-Diphenylharnstoff und Benzonitril (G.). Bei der Einw. kalter 5%iger Natronlauge entsteht Benz-anti-aldoxim (BECKMANN, *B.* 23, 3327). Beim Kochen mit wäßr. Kali entstehen Benz-anti-aldoxim und Anilin (G.). Beim Erwärmen mit alkoh. Kali entstehen Benz-anti-aldoxim und Carbanilsäure-äthylester (G.).

Carbanilsäurederivat des Benz-syn-aldoxims $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 221) in 12—14 Tln. Äther mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in wenig Äther bei 5° (BECKMANN, *B.* 23, 3321). — Gelbliche (vgl. BECK, HASE, *A.* 355, 47) mikroskopische Täfelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 74—75° (BECKMANN). Schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol, in der Kälte (BECKMANN). Gibt in kaltem Alkohol mit $FeCl_3$ eine anfangs

rötliche, schließlich tiefblaue Färbung (BECK, H., *A*. **355**, 47). — Geht beim Kochen mit Benzol in das Carbanilsäurederivat des Benz-anti-aldoxims über (BRADY, DUNN, *Soc*. **109** [1916], 654. 672; vgl. BECKMANN, *B*. **23**, 3323). Auch bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther oder Benzol erfolgt Übergang in das Carbanilsäurederivat des Benz-anti-aldoxims (BECKMANN, *B*. **23**, 3326). Gibt beim Schütteln mit 5%iger Natronlauge Benz-syn-aldoxim, Benzonitril (bezw. Benzoesäure), Anilin und etwas N.N'-Diphenyl-harnstoff (BECKMANN, *B*. **23**, 3325).

Die von GOLDSCHMIDT (*B*. **22**, 3112) und BECKMANN (*B*. **23**, 3323) als isomeres Carbanilsäurederivat des Benz-syn-aldoxims beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 94° ist von BRADY, DUNN, *Soc*. **109** [1916], 655, als Gemisch des Carbanilsäurederivats des Benz-anti-aldoxims und des Carbanilsäurederivats des Benz-syn-aldoxims erkannt worden.

Carbanilsäurederivat des 2-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B*. Aus 2-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 248) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B*. **26**, 2100). — Krystall . F: 117° (BRADY, DUNN, *Soc*. **109** [1916], 671).

Carbanilsäurederivat des 2-Nitro-benz-syn-aldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B*. Aus 2-Nitro-benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 249) und Phenylisocyanat in Äther (G., v. R., *B*. **26**, 2101). — Gelbe Prismen. Schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 91°. Sehr schwer löslich in Äther.

Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B*. Man läßt auf 3-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 254) Phenylisocyanat in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und kocht das ausgeschiedene Produkt mit Alkohol oder Benzol (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B*. **26**, 2097). Man kocht kurze Zeit 3-Nitro-benz-syn-aldoxim mit Phenylisocyanat in Benzollösung (G., v. R., *B*. **26**, 2097). Man erhitzt N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff (S. 376) mit 3-Nitrobenzaldehyd in absolut-ätherischer Lösung am Rückflußkühler, dunstet den Äther ab und krystallisiert dan Rückstand mehrmals aus absol. Alkohol um (BECK, HASE, *A*. **355**, 50). — Schwach gelbgrüne Prismen. F: 139° (G., v. R.), 142° (B., H.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 3-Nitro-benz-anti-aldoxim, Anilin und etwas N.N'-Diphenyl-harnstoff (G., v. R.).

Die von GOLDSCHMIDT (*B*. **23**, 2171) und GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN (*B*. **26**, 2097) als isomeres Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-benz-anti-aldoxims beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 105° ist von BRADY, DUNN, *Soc*. **109** [1916], 652, 670, als Gemisch von Carbanilsäurederivaten des 3-Nitro-benz-anti-aldoxims und 3-Nitro-benz-syn-aldoxims, von 3-Nitro-benz-anti-aldoxim und N.N'-Diphenyl-harnstoff erkannt worden.

Carbanilsäurederivat des 3-Nitro-benz-syn-aldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B*. Beim Versetzen der äther. Lösung des 3-Nitro-benz-syn-aldoxims (Bd. VII, S. 254) mit Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, *B*. **23**, 2171). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 75°. Schwer löslich in Äther. Unbeständig.

Carbanilsäurederivat des 4-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B*. Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 259) und 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Benzol im Wasserbade (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B*. **24**, 2548). — Blättchen (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Ligroin.

Carbanilsäurederivat des 4-Nitro-benz-syn-aldoxims $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B*. Beim Versetzen einer äther. Lösung von 4-Nitro-benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 259) mit Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B*. **24**, 2551). — Citronengelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 94°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Wird von warmem Alkohol zersetzt.

Carbanilsäurederivat des Acetophenonoxims $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B*. Aus Acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 278) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, *B*. **22**, 3103). — Nädelchen. F: 126°.

Carbanilsäurederivat des ω-Chlor-acetophenon-oxims $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_2Cl) \cdot C_6H_5$. *B*. Beim Eindunsten der benzolischen Lösung von ω-Chlor-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 282) mit Phenylisocyanat (KORTEN, SCHOLL, *B*. **34**, 1904). — Nadeln (aus Ligroin). F: 118—120°.

Carbanilsäurederivat des bei 69,5° schmelzenden ω-Brom-acetophenon-oxims, Carbanilsäurederivat des syn-Phenyl-brommethyl-ketoxims $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_2Br) \cdot C_6H_5$. *B*. Beim Eindunsten der benzolischen Lösung von anti-Brommethyl-phenyl-ketoxim (Bd. VII, S. 285) und Phenylisocyanat (K., SCH., *B*. **24**, 1908). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 120—121°.

Carbanilsäurederivat des ω-Brom-3-nitro-acetophenon-oxims $C_{15}H_{12}O_4N_3Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_2Br)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus ω-Brom-3-nitro-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 290) und Phenylisocyanat (K., SCH., *B.* **34**, 1910). — Gelbliche Nadeln. F: 145° bis 146°.

Carbanilsäurederivat des Cumin-syn-aldoxims $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen von Cumin-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 321) mit Phenylisocyanat in äther. Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2176; vgl. auch BECK, HASE, *A.* **355**, 46). — Weiße Nädelchen. Schmilzt unter Schäumen bei 103° (G.). — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ keine Färbung (B., H.).

Carbanilsäurederivat des Cumin-anti-aldoxims $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cumin-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 321) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B.* **26**, 2095). Beim Erwärmen von N'-Oxy-N-phenylharnstoff (S. 376) mit Cuminaldehyd (Bd. VII, S. 318) im Wasserbade (BECK, HASE, *A.* **355**, 52). — Prismen. F: 89° (G., v. R.), 93° (Aufschäumen) (B., H.).

Carbanilsäurederivat des 3-Benzal-[d-campher]-oxims $C_{24}H_{26}O_2N_2 =$

$C_6H_5\cdot CH:C$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C$ $>C_8H_{14}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (Zers.); $[\alpha]_D$: +275° (in 2%iger Chloroform-Lösung) (FORSTER, *Chem. N.* **85**, 226).

Carbanilsäurederivat des Benzophenonoxims $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzophenon-oxim (Bd. VII, S. 416) in Benzollösung mit Phenylisocyanat im Wasserbade (GOLDSCHMIDT, *B.* **22**, 3106). — Nädelchen (aus Benzol). F: 176°.

Carbanilsäurederivat des bei 115—116° schmelzenden Benzalacetophenonoxims, Carbanilsäurederivat des syn-Phenyl-styryl-ketoxims von Henrich $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des syn-Phenyl-styryl-ketoxims von HENRICH (Bd. VII, S. 481) mit Phenylisocyanat in Benzol (HENRICH, *A.* **351**, 183). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 165°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Gasolin.

Carbanilsäurederivat des bei 134° schmelzenden Dypnonoxims $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Dypnonoxim vom Schmelzpunkt 134° (Bd. VII, S. 489) und Phenylisocyanat in Benzol beim Erwärmen (HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 487). — Weiße Krystalle. F: 149—150° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin, sehr wenig in Alkohol und Äther.

Carbanilsäurederivat des Hexanon-(2)-oxims-(3), Carbanilsäurederivat des Isonitroso-methylbutylketons $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Isonitroso-methylbutylketon (Bd. I, S. 787) mit Phenylisocyanat in Benzollösung (GOLDSCHMIDT, *B.* **22**, 3106). — Nadeln (aus Benzol). F: 92—93°.

Monocarbanilsäurederivat des Methylpropylglyoxims, β-Oximino-γ-anilinoformyloximino-hexan $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln der alkoh. Lösung des Carbanilsäureesters des Isonitroso-methylbutylketons (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin (G., *B.* **22**, 3108). — Tafeln (aus Benzol). F: 129° bis 131°.

Dicarbanilsäurederivat des Methylpropylglyoxims $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylpropylglyoxim (Bd. I, S. 787) und Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3108). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 164—170°. Sehr schwer löslich in warmem Benzol.

Carbanilsäurederivat des Chinon-monoxims $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Chinonmonoxim (Bd. VII, S. 622) mit Phenylisocyanat in Benzollösung (G., *B.* **22**, 3105). — Gelbe, kurze Prismen (aus Benzol). Bräunt sich bei 110°, zersetzt sich bei ca. 160°, ohne zu schmelzen. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Rückbildung des Chinonoxims.

Carbanilsäurederivat des Thymochinon-oxims-(1) $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2(:O)(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymochinonoxim-(1) (Bd. VII, S. 664) und Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3106). — Gelbe Nadeln. F: 131—132°.

Carbanilsäurederivat des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) und Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3106). — Gelbe Nädelchen. F: 126—128°.

Carbanilsäurederivat des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 715) und Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3106). — Krystallisiert aus Benzol in grüngelben, benzolhaltigen Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 119—120°.

Carbanilsäurederivat des Naphthochinon-(1.4)-monoxims $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) und Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3106). — Gelbe Prismen. F: 170°.

Carbanilsäurederivat des α-Benzilmonoxims $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von α-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757), in Benzol mit Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3110). — Prismen (aus Benzol). F: 144°.

Carbanilsäurederivat des β-Benzilmonoxims $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 758) und Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3110). — Krystallisiert aus Benzol mit ½ Mol. C_6H_6 in glänzenden Nadeln. F: 143°.

Dicarbanilsäurederivat des α-Benzildioxims $C_{28}H_{22}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)—]_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer Suspension von 1 Mol.-Gew. α-Benzildioxim (Bd. VII, S. 760) in Benzol mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3111). — Schuppen. F: 180°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Dicarbanilsäurederivat des β-Benzildioxims $C_{28}H_{22}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)—]_2$. *B.* Aus β-Benzildioxim (Bd. VII, S. 761) und Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3111). — Prismen (aus Benzol). F: 187°.

Dicarbanilsäurederivat des γ-Benzildioxims $C_{28}H_{22}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)—]_2$. *B.* Aus γ-Benzildioxim (Bd. VII, S. 763) in Benzollösung mit Phenylisocyanat (G., *B.* **22**, 3111). — Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Nadeln. Schmilzt gegen 175°.

Carbanilsäurederivat des Dibenzoylmethan-monoxims $C_{22}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzoylmethan-monoxim (Bd. VII, S. 771) und Phenylisocyanat bei 50° (J. Wislicenus, *A.* **308**, 252). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 132°. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3.5-Diphenyl-isoxazol (Syst. No. 4200).

Carbanilsäurederivat des Phenanthrenchinon-monoxims $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{14}H_8O$. *B.* Aus Phenanthrenchinon-monoxim (Bd. VII, S. 803) und Phenylisocyanat in Benzollösung bei längerem Stehen (Pschorr, Brüggemann, *B.* **35**, 2743). — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Aceton. Wird schon in der Kälte durch Säuren und Alkalien zerlegt.

Carbanilsäurederivat des Methyl-[α-nitrosyloxy-isopropyl]-ketoxims $C_{12}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Aus dem Nitrit des Methyl-oxy-isopropyl-ketoxims (Bd. I, S. 833) und Phenylisocyanat durch 20—30-stdg. Stehen in äther. Lösung (J. Schmidt, *B.* **35**, 2335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, etwas löslich in Alkoholen und Benzol, sehr wenig in Ligroin. Gibt beim Erwärmen mit Phenol + Schwefelsäure eine dunkelrote, nach dem Verdünnen mit Wasser und Alkalisieren erdbeerfarbene Lösung.

Carbanilsäurederivat des Salicylaldehydmethylätheroxims $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen des Salicylaldehydmethylätheroxims (Bd. VIII, S. 49) mit Phenylisocyanat in Benzollösung (Goldschmidt, Ernst, *B.* **23**, 2741). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 105°.

Dicarbanilsäurederivat des Salicylaldoxims, Dianilinoformyl-salicylaldoxim $C_{21}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Salicylaldoxim (Bd. VIII, S. 49) mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Goldschmidt, *B.* **22**, 3102). — Schüppchen (aus Benzol). F: 115°.

Carbanilsäurederivat des Anis-anti-aldoxims $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anis-anti-aldoxim (Bd. VIII, S. 76) und Phenylisocyanat in heißem Benzol (Goldschmidt, *B.* **22**, 3102) oder in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (G., van Rietschoten, *B.* **26**, 2090). Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff (S. 376) im Wasserbade (Beck, Hase, *A.* **355**, 51). — Nadeln (aus Benzol). F: 103° (G., v. R.), schmilzt bei 110°, schäumt bei 115° (B., H.). Wird durch Kochen mit Benzol nicht verändert (G., v. R.).

Carbanilsäurederivat des Anis-syn-aldoxims $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Anis-syn-aldoxim (Bd. VIII, S. 77) in absol. Äther mit Phenylisocyanat (Goldschmidt, *B.* **23**, 2165; Goldschmidt, van Rietschoten, *B.* **26**, 2089; s. dazu Beck, Hase, *A.* **355**, 46). — Blättchen. Schmilzt unter Schäumen bei 80° (G.). Zersetzt sich schon beim Aufbewahren in N.N'-Diphenyl-harnstoff, Anissäure-nitril, Wasser und CO_2 (G.). Wird, in Benzol gelöst, durch Chlorwasserstoff in das Carbanilsäurederivat des Anis-anti-aldoxims umgewandelt (G.). Kalte 5%ige Natronlauge erzeugt viel N.N'-Diphenyl-harnstoff, Anilin, etwas Anissäurenitril und ziemlich viel Anis-syn-aldoxim (G., v. R.).

Carbanilsäurederivat des 4-Methoxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(1) $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3(:O) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus der stabilen oder der labilen Form des 4-Methoxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(1) (4-Nitroso-resorcin-1-methyläthers) (Bd. VIII, S. 232) und Phenylisocyanat (HENRICH, EISENACH, *J. pr.* [2] **70**, 338). — Sintert bei 162°, schmilzt bei 168°. Sehr wenig löslich. Wird durch Kochen mit Alkohol gespalten.

Carbanilsäurederivat des 4-Äthoxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(1) $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_3(:O) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der stabilen oder der labilen Form des 4-Äthoxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(1) (4-Nitroso-resorcin-1-äthyläthers) (Bd. VIII, S. 232) und Phenylisocyanat (HENRICH, *J. pr.* [2] **70**, 324). — Schwer löslich. Wird durch Kochen mit Alkohol in stabiles 4-Äthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) verwandelt.

Carbanilsäurederivat der Benzhydroxamsäure $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301) und Phenylisocyanat in Gegenwart von Pyridin (MARQUIS, *C. r.* **143**, 1165). — Nadeln (aus Alkohol), die bald in klare Krystallkörner übergehen. F: 209—210° (Zers.).

Carbanilsäurederivat der Methyl-antibenzhydroximsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylantibenzhydroximsäure (Bd. IX, S. 309) in absol. Äther mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1157). — Krystalle (aus Äther). F: 115°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

Carbanilsäurederivat der Methyl-synbenzhydroximsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen der absolut-ätherischen Lösung der Methyl-synbenzhydroximsäure (Bd. IX, S. 310) mit Phenylisocyanat (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1160). — Krystalle (aus Äther). F: 117°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und kaltem Alkohol; leichter löslich in Benzol und warmem Alkohol.

Carbanilsäurederivat des Oxanilsäure-amidoxims $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxanilsäure-amidoxim (S. 287) und Phenylisocyanat in äther. Lösung (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4080). — Täfelchen (aus heißem verd. Alkohol). F: 175°.

Carbanilsäurederivat der Salicylhydroxamsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Salicylhydroxamsäure (Bd. IX, S. 98) und Phenylisocyanat in Gegenwart von Pyridin (MARQUIS, *C. r.* **143**, 1165). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 181° (Zers.). Die Alkalisalze zersetzen sich beim Kochen der wäßr. Lösung in Anilin und Benzoxazolon $C_6H_4<^{O}_{NH}>CO$ (Syst. No. 4278) (unter Umlagerung).

Carbanilsäurederivat des α-Isonitroso-benzylcyanids $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus α-Isonitroso-benzylcyanid (Bd. IX, S. 660) und Phenylisocyanat in siedendem Benzol (ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **66**, 368). — Blättchen (aus Benzol und Ligroin), die sich am Licht rasch gelb färben. F: 134°.

N-Anilinoformyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff, Anilinoformhydroxamsäure $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintröpfeln von Phenylisocyanat in stark überschüssiges Hydroxylamin (E. FISCHER, *B.* **22**, 1935). Aus Phenylisocyanat und Hydroxylamin in Benzol (KJELLIN, *B.* **26**, 2384; BECK, HASE, *A.* **355**, 50). Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in eine stark gekühlte Lösung von 4 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 3,8 Mol.-Gew. NaOH in 4 Tln. Wasser (V. D. KALL, *A.* **263**, 264). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 140° (V. D. KALL), bei 144° (KJ.). Ziemlich schwer löslich in Äther (V. D. KALL); sehr wenig löslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln (KJ.). — Löslich in Alkalien (E. F.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt (KJ.). Reduziert FEHLINGsche Lösung (E. F.). Beim Kochen mit Alkohol (KJ.), bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° oder längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure (V. D. KALL) entsteht N'-Anilinoformyloxy-N-phenyl-harnstoff [oder ms-Oxy-ω.ω'-diphenylbiuret] $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ [oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$] (S. 377). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen N.N'-Diphenyl-harnstoff, Anilin, Hydroxylamin und Kohlendioxyd (KJ.). Mit aromatischen Aldehyden erfolgt Bildung von Carbanil-

säureestern der Aldoxime, z. B. mit Benzaldehyd Bildung des Carbanilsäurederivats des Benz-anti-aldoxims (S. 372) (Beck, Hase, *A.* **355**, 52). Mit Phenylisocyanat wird N'-Anilino-formyloxy-N-phenyl-harnstoff gebildet (v. d. Kall; Kj.).

N-Methyl-N-anilinoformyl-hydroxylamin, N-Oxy-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus N-Methyl-hydroxylamin und Phenylisocyanat in äther. Lösung (Kjellin, *B.* **26**, 2383; Beckmann, *A.* **365**, 212). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 96—98° (B.). Unlöslich in Wasser (B.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin (K.), löslich in Soda- und Kochsalz-Lösung (B.). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt (K.). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Kohlensäure, Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff und N-Methyl-hydroxylamin (K.).

N-Äthyl-N-anilinoformyl-hydroxylamin, N-Oxy-N-äthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Aus N-Äthyl-hydroxylamin und Phenylisocyanat in äther. Lösung (Kjellin, *B.* **26**, 2381). — Krystalle (aus Ligroin + Essigester). F: 98°. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkel blauviolett gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in CO_2, Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff und N-Äthyl-hydroxylamin.

O-Benzyl-N-anilinoformyl-hydroxylamin, N'-Benzyloxy-N-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) und 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Voltmer, *B.* **24**, 384; vgl. auch Kjellin, Kuylenstjerna, *Öf. Sv.* **1895**, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (V.). — Erst bei längerem Erhitzen mit Salzsäure wird O-Benzyl-hydroxylamin abgespalten (V.). Mit $FeCl_3$ tritt keine Farbreaktion ein (Kj., Ku.).

O-Benzyl-N.N-dianilinoformyl-hydroxylamin $C_{21}H_{19}O_3N_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Benzyl-hydroxylamin und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Kjellin, Kuylenstjerna, *Öf. Sv.* **1895**, 125). — Nadeln. F: 240°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol. Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$.

O.N-Dianilinoformyl-hydroxylamin, N'-Anilinoformyloxy-N-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$[1]) oder vielleicht **N.N-Dianilinoformyl-hydroxylamin, ms-Oxy-ω.ω'-diphenyl-biuret** $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Phenylisocyanat mit einer wäßr. Hydroxylaminlösung bei Zimmertemperatur (E. Fischer, *B.* **22**, 1934; v. d. Kall, *A.* **263**, 263). Aus N'-Oxy-N-phenyl-harnstoff (S. 376) beim Kochen mit Alkohol (Kjellin, *B.* **26**, 2384), bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° oder längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure (v. d. Kall, *A.* **263**, 265, 266) oder bei der Einw. von Phenylisocyanat (v. d. Kall, *A.* **263**, 265; Kjellin, *B.* **26**, 2384). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 178° (v. d. Kall; Kj.). Schwer löslich in heißem Wasser und in Äther, leicht in heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol (v. d. Kall). Unlöslich in Alkalien (E. F.; v. d. Kall). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschrot gefärbt (Kj.). Reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht (E. F.; v. d. Kall). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in CO_2, NH_3O, Anilin und N.N'-Diphenyl-harnstoff (Kj.).

N oder O-Anilinoformyl-hydroxylaminoessigsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des Nitroessigsäure-äthylesters (Bd. II, S. 225) mit Aluminiumamalgam in Äther, in Gegenwart von etwas Wasser, und Behandlung des Produktes mit Phenylisocyanat (Wahl, *Bl.* [3] **25**, 924). — Krystalle (aus Äther). F: 85°.

Carbanilsäurederivat des 3-Hydroxylamino-2-methyl-buten-(1)-säure-(4)-äthylesters $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3){:}CH_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3){:}CH_2$. *B.* Durch Reduktion des 3-Nitro-2-methyl-buten-(1)-säure-(4)-äthylesters („β-Nitrodimethylacrylsäure-äthylesters") (Bd. II, S. 427) mit Aluminiumamalgam in Äther, bei Gegenwart von etwas Wasser, und Behandlung des Produktes mit Phenylisocyanat (Bouveault, Wahl, *Bl.* [3] **25**, 917). — Nadeln (aus Äther). F: 128°.

Kohlensäure-dianilid-oxim, N''-Oxy-N.N'-diphenyl-guanidin, N.N'-Diphenyl-harnstoff-oxim $C_{13}H_{13}ON_3 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C{:}N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Thiocarbanilid (S. 394) mit PbO und alkoh. Hydroxylaminlösung (Stollé, *B.* **32**, 2238). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 151°.

[1]) Zur Konstitution vgl. de Witt, Hurd, *Am. Soc.* **45** [1923], 1473.

ι) Kuppelungsprodukte aus Carbanilsäure und Hydrazin usw.

Anilinoformyl-hydrazin, 4-Phenyl-semicarbazid $C_7H_9ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Acetonsemicarbazon (Bd. III, S. 101) mit Anilin und Spaltung des entstandenen Aceton-phenylsemicarbazons (S. 379) mit siedender verd. Salzsäure (Borsche, *B.* **38**, 832). Durch Kochen von Acetophenonhydrazon-N-carbonsäure-äthylester (Bd. VII, S. 280) oder von Acetophenon-semicarbazon (Bd. VII, S. 281) mit Anilin und Spaltung des entstandenen Acetophenon-phenylsemicarbazons (S. 379) mit siedender Salzsäure (Bo., *B.* **38**, 833). Beim Kochen von dibenzhydroxamsaurem Kalium (Bd. IX, S. 303) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (Thiele, Pickard, *A.* **309**, 193). Beim Erhitzen des Methylesters oder Äthylesters der Carbanilsäure (S. 319) mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 110° (Curtius, Burkhardt, *J. pr.* [2] **58**, 217). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Phenylharnstoff (S. 346) in siedendem Alkohol (C., Bu., *J. pr.* [2] **58**, 208, 220). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-harnstoff (S. 352) mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 130° (C., Bu., *J. pr.* [2] **58**, 219). Durch Spaltung des 4-Phenyl-1-acetyl-semicarbazids (S. 383) mit Schwefelsäure, Abscheidung des entstandenen 4-Phenyl-semicarbazids als Benzaldehyd-phenylsemicarbazon (S. 379) durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf 95° und Zerlegung der Benzaldehydverbindung mit siedender Salzsäure (C., Hofman, *J. pr.* [2] **53**, 526). — *Darst.* Man erhitzt 50 ccm Anilin zum Sieden, trägt 10 g Acetonsemicarbazon ein, läßt noch 5 Minuten kochen, verdünnt dann mit 50 ccm Alkohol und gießt in 500 ccm 10%ige Essigsäure; den Niederschlag saugt man ab, kocht ihn mit 15 ccm konz. Salzsäure + 85 ccm Wasser einige Minuten, filtriert vom Carbanilid ab und konzentriert das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation (Bo., *B.* **38**, 832). Man versetzt 140 g Phenylharnstoff mit so viel absol. Alkohol, daß beim Kochen eben Lösung eintritt, setzt 55 g Hydrazinhydrat hinzu, erhitzt 30—40 Stdn. zum gelinden Sieden, befreit das Gemisch im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure von überschüssigem Hydrazinhydrat, wäscht die krystallinisch erstarrte Masse mit Äther und krystallisiert aus heißem Wasser um (C., Lenhard, *J. pr.* [2] **70**, 244).

Blätter (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). Rhombisch (Stolley, *J. pr.* [2] **58**, 220). F: 122° (C., H., *J. pr.* [2] **53**, 527). Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, verd. Säuren und Alkalien (C., H.). — Geht beim Erhitzen auf 140—170° unter Abspaltung von Hydrazin in Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid (S. 383) über (C., Bu., *J. pr.* [2] **58**, 209, 223). Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Jod auf die alkoh. Lösung des 4-Phenyl-semicarbazids (C., Bu.). Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden beim Erwärmen reduziert (C., H.). Salpetrige Säure erzeugt Carbanilsäureazid (S. 386) (C., H.). Beim Schütteln von salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid mit Natriumacetat und Aceton entsteht Aceton-phenylsemicarbazon (C., H.). Mit Benzaldehyd erfolgt Bildung von Benzaldehyd-phenylsemicarbazon (C., H.). Beim Lösen in Essigsäureanhydrid bildet sich 4-Phenyl-1-acetyl-semicarbazid (S. 383) (C., Bu.). Mit Carbodiphenylimid in Benzol erhält man N''-[ω-Phenyl-ureido]-N.N'-diphenyl-guanidin (S. 385) (Busch, *J. pr.* [2] **74**, 547). Bei der Einw. von Acetessigsäureäthylester entsteht Acetessigsäureäthylester-phenylsemicarbazon (S. 384) (C., Bu.).

$NaC_7H_8ON_3$. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., Bu.).

$C_7H_9ON_3 + HCl$. *Darst.*: C., L., *J. pr.* [2] **70**, 244. Farblose, durchsichtige Prismen. F: 215°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., Bu., *J. pr.* [2] **58**, 221).

N-Methyl-N-anilinoformyl-hydrazin, 2-Methyl-4-phenyl-semicarbazid $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus Methylhydrazin (Bd. IV, S. 546) und Phenylisocyanat in äther. Lösung (Busch, Opfermann, Walther, *B.* **37**, 2324). — Wasserhelle Krystalle. F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Gasolin.

N.N-Dimethyl-N'-anilinoformyl-hydrazin, 1.1-Dimethyl-4-phenyl-semicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylisocyanat und N.N-Dimethyl-hydrazin (Bd. IV, S. 547) (Renouf, *B.* **13**, 2172). — Doppelpyramiden. F: 108°. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Phenylisocyanat und N.N-Dimethyl-hydrazin.

N-Äthyl-N-anilinoformyl-hydrazin (?), 2(?)-Äthyl-4-phenyl-semicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot NH_2$ (?) (so formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von Busch). *B.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Äthylhydrazin (Bd. IV, S. 550) in Äther unter Kühlung (E. Fischer, *A.* **199**, 295). — Dünne Blättchen. F: 111—112°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in kalten verdünnten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. — Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Äthylhydrazin und Phenylisocyanat. Versetzt man eine neutrale schwefelsaure Lösung von 2(?)-Äthyl-4-phenyl-semicarbazid mit Natriumnitrit, so entsteht eine ölige, krystallinisch erstarrende Nitrosoverbindung, die durch warme verdünnte Alkalien unter Abscheidung von Anilin zerlegt wird.

4-Phenyl-1-isopropyliden-semicarbazid, Aceton-phenylsemicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid (S. 378) mit Natriumacetat und Aceton (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 530). Beim Kochen von Acetonsemicarbazon (Bd. III, S. 101) mit Anilin (BORSCHE, *B.* **33**, 832). — Nadeln. F: 155—156° (C., H.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol (C., H.).

Phenylsemicarbazon des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_{14}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_9\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Semicarbazons des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (Bd. VII, S. 16) mit Anilin (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* **37**, 3181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

[l-Menthon]-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{25}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von [l-Menthon]-semicarbazon (Bd. VII, S. 41) mit Anilin oder aus l-Menthon (Bd. VII, S. 38) und 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr. Alkohol (B., M., *B.* **37**, 3182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°.

Pulegon-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{23}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_7(CH_3):C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pulegonsemicarbazon (Bd. VII, S. 83) mit Anilin (B., M., *B.* **37**, 3183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°.

[d-Campher]-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{23}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Campher]-semicarbazon (Bd. VII, S. 115) mit Anilin (B., M., *B.* **37**, 3182). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 153—154°.

[d-Carvon]-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Carvon]-semicarbazon (vom Schmelzpunkt 163°) (Bd. VII, S. 156) mit Anilin (B., M., *B.* **37**, 3183). — Nadeln. F: 176—177°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

4-Phenyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 4-Phenyl-semicarbazid (S. 378) in verd. Schwefelsäure mit Benzaldehyd auf 95° (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 526, 529). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

2-Methyl-4-phenyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-[2-methyl-4-phenyl-semicarbazon] $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem S-Methylderivat des 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazids (S. 463) und Benzaldehyd (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2323). Aus 2-Methyl-4-phenyl-semicarbazid (S. 378) und Benzaldehyd (B., O., W., *B.* **37**, 2324). — Verfilzte Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Gasolin.

Acetophenon-phenylsemicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von Acetophenonsemicarbazon (Bd. VII, S. 281) mit 4—5 Tln. Anilin (BORSCHE, *B.* **34**, 4301; **38**, 833). Beim kurzen Kochen von Acetophenonhydrazon-N-carbonsäure-äthylester (Bd. VII, S. 280) mit Anilin (B., *B.* **38**, 833). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (B., *B.* **34**, 4301).

Benzalaceton-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Benzalaceton-semicarbazon (Bd. VII, S. 367) mit Anilin (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* **37**, 3183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Färbt sich am Licht gelblich.

Benzophenon-phenylsemicarbazon $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Benzophenon-semicarbazon (Bd. VII, S. 418) mit Anilin oder beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Benzophenon mit einer Lösung von salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid und Natriumacetat in wenig Wasser im Wasserbade (B., M., *B.* **37**, 3181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

Chinon-mono-phenylsemicarbazon bezw. p-Oxy-benzolazoformanilid $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man löst 11,6 g Chinon (Bd. VII, S. 609) in 350 ccm Alkohol, versetzt mit einer Lösung von 20 g salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in 200 ccm Wasser und läßt einen Tag stehen (BORSCHE, *A.* **334**, 167). — Gelbrote schiefwinklige Prismen (aus Alkohol). F: 185—186° (Zers.); löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure, Äthylacetat, sehr wenig löslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol; löslich in verd. Alkalien, durch CO_2 wieder fällbar; löst sich in rauchender Salzsäure unter Zersetzung (B., *A.* **334**, 168). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Carbanilsäure-[p-oxy-phenylhydrazid] (Syst. No. 2078) (B., *A.* **334**, 170). Die Einw. von Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat führt zu 2.6-Dibrom-chinon-phenylsemicarbazon-(4) (S. 380) (B., *A.* **334**, 173). Hydroxylamin erzeugt größtenteils harzige Produkte, in geringer Menge entsteht

Chinon-bis-phenylsemicarbazon (s. u.) (B., *A.* **334**, 168). Durch Einw. von Natriumäthylatlösung und Äthyljodid entsteht [p-Äthoxy-benzol]-azo-formanilid (Syst. No. 2112) (B., *A.* **334**, 180). Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung erzeugt p-Benzoyloxy-benzolazoformanilid (Syst. No. 2112) (B., *A.* **334**, 186). Salzsaures Semicarbazid erzeugt Chinon-semicarbazon-phenylsemicarbazon (s. u.); analog entsteht mit salzsaurem 4-Phenylsemicarbazid Chinon-bis-phenylsemicarbazon (B., *A.* **334**, 170). Phenylisocyanat ist ohne Wirkung (B., *A.* **334**, 172). Phenylhydrazin wirkt reduzierend und erzeugt Carbanilsäure-[p-oxy-phenylhydrazid] (B., *A.* **334**, 169). Benzolsulfinsäure erzeugt N-Benzolsulfonyl-N-[4-oxy-phenyl]-hydrazin-N'-carbonsäure-anilid (Syst. No. 2078) (B., *A.* **334**, 177).

Natriumverbindung. Dunkelrote Krystallmasse; leicht löslich in Wasser (B., *A.* **334**, 168).

Chinon-imid-phenylsemicarbazon bezw. **p-Amino-benzolazoformanilid** $C_{13}H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Oxydation von Carbanilsäure-[p-amino-phenyl-hydrazid] (Syst. No. 2083) mit HgO oder H_2O_2 (Borsche, Reclaire, *B.* **40**, 3812). — Blutrote Blätter (aus verd. Methylalkohol oder Äthylalkohol). F: 160—161° (Gasentwicklung). Die Salze sind nur bei Gegenwart freier Säure beständig. — Oxalat $C_{13}H_{12}ON_4 + C_2H_2O_4$. Dunkelbraunes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 186—187°.

Chinon-benzoylimid-phenylsemicarbazon bezw. **p-Benzamino-benzolazoformanilid** $C_{20}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf die Lösung von Chinon-imid-phenylsemicarbazon (s. o.) in 10 Tln. Pyridin (Borsche, Reclaire, *B.* **40**, 3813). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 219—220°.

Chinon-phenylureid-phenylsemicarbazon bezw. **p-[ω-Phenyl-ureido]-benzolazoformanilid** $C_{20}H_{17}O_2N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Chinon-imid-phenylsemicarbazon (s. o.) und Phenylisocyanat in Benzol im Wasserbade (Borsche, Reclaire, *B.* **40**, 3814). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol); zersetzt sich bei ca. 210°.

Chinon-oxim-phenylsemicarbazon $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5 g Chinon-monoxim (Bd. VII, S. 622) in 75 ccm Alkohol und 7,5 g salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in 40 g Wasser bei Zimmertemperatur (Borsche, Kühl, *A.* **343**, 193). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei 217° (B., K.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in Eisessig und Alkali (B., K.). Die alkal. Lösung liefert beim Stehen an der Luft Azoxybenzol-4.4'-bis-azoformanilid (Syst. No. 2217) (B., K.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Carbanilsäure-[p-amino-phenylhydrazid] (Syst. No. 2083) (B., Reclaire, *B.* **40**, 3811).

Chinon-oximbenzoat-phenylsemicarbazon $C_{20}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Chinon-oxim-phenylsemicarbazon (S. 379) durch Benzoylierung in Pyridin (Borsche, Kühl, *A.* **343**, 194). Aus Chinonoximbenzoat (Bd. X, S. 292) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr.-alkoh. Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade (B., K.). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 184—185°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Chinon-semicarbazon-phenylsemicarbazon $C_{14}H_{14}O_2N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Chinon-mono-phenylsemicarbazon (S. 379) und salzsaurem Semicarbazid in konz. wäßr. Lösung (Borsche, *A.* **334**, 170) oder aus p-Äthoxy-benzolazoformanilid (Syst. No. 2112) und salzsaurem Semicarbazid in wäßr. Alkohol (B., *A.* **334**, 182) im Wasserbade. — Mattrotes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 242°.

Chinon-bis-phenylsemicarbazon $C_{20}H_{18}O_2N_6 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:)_2C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Chinon mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem 4-Phenylsemicarbazid in verd. Alkohol im Wasserbade (Borsche, *A.* **334**, 172). Aus Chinon-monophenylsemicarbazon (S. 379) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr. Lösung im Wasserbade (B., *A.* **334**, 171). Aus p-Äthoxy-benzolazoformanilid (Syst. No. 2112) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr. Alkohol im Wasserbade (B., *A.* **334**, 182). — Rotes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 249—250°.

2.6-Dibrom-chinon-phenylsemicarbazon-(4) bezw. **3.5-Dibrom-4-oxy-benzolazoformanilid** $C_{13}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_2Br_2:O$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Chinon-mono-phenylsemicarbazon (S. 379) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Borsche, *A.* **334**, 173). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 226—227° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, etwas reichlicher in Eisessig. In verd. Alkali mit roter Farbe löslich.

2.6-Dibrom-chinon-imid-(1)-phenylsemicarbazon-(4) bezw. **3.5-Dibrom-4-amino-benzolazoformanilid** $C_{13}H_{10}ON_4Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_2Br_2:NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Brom

auf Chinon-imid-phenylsemicarbazon (S. 380) in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3814). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°.

Toluchinon-phenylsemicarbazon-(4) [1]) bezw. **4-Oxy-3-methyl-benzolazoformanilid** $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):O$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Toluchinon (Bd. VII, S. 645) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr. Alkohol (BORSCHE, *A.* **334**, 190). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 198—199° (Zers.). Verhält sich dem p-Oxy-benzolazoformanilid (S. 379) analog.

Toluchinon-imid-(1)-phenylsemicarbazon-(4) [1]) bezw. **4-Amino-3-methyl-benzolazoformanilid** $C_{14}H_{14}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(1)-phenylsemicarbazon-(4) (s. u.) durch Reduktion zu Carbanilsäure-[4-amino-3-methyl-phenylhydrazid] und Oxydation des letzteren (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3814). — Rotbraune Blätter (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 150—151°.

Toluchinon-oxim-(1)-phenylsemicarbazon-(4) [1]) $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(1) (4-Nitroso-m-kresol) (Bd. VII, S. 648) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 197). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). Verpufft bei 228—229°.

6-Brom-toluchinon-phenylsemicarbazon-(4) [1]) bezw. **5-Brom-4-oxy-3-methyl-benzolazoformanilid** $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_2Br(CH_3):O$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Toluchinon-phenylsemicarbazon-(4) (s. o.) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, *A.* **334**, 192). Aus 6-Brom-toluchinon (Bd. VII, S. 652) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr. Alkohol (B., *A.* **334**, 192). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 212° bis 213°.

Toluchinon-imid-(4)-phenylsemicarbazon-(1) [1]) bezw. **4-Amino-2-methyl-benzolazoformanilid** $C_{14}H_{14}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(4)-phenylsemicarbazon-(1) (s. u.) durch Reduktion mit Zinn + Salzsäure zur Aminohydrazoverbindung und Oxydation der letzteren (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3815). — Dunkelrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenreflex. F: 137°.

Toluchinon-oxim-(4)-phenylsemicarbazon-(1) [1]) $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(4) (4-Nitroso-o-kresol) (Bd. VII, S. 647) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in verd. Alkohol im Wasserbade (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 196). — Braunes Krystallpulver. Zersetzt sich bei ca. 225°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Toluchinon-bis-phenylsemicarbazon [1]) $C_{21}H_{20}O_2N_6 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:)_2C_6H_3\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Toluchinon-phenylsemicarbazon-(4) (s. o.) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid im Wasserbade (BORSCHE, *A.* **334**, 191). — Rotes Krystallpulver. Zersetzungspunkt: 246°.

Thymochinon-oxim-(1)-phenylsemicarbazon-(4) [2]) $C_{17}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Thymochinon-oxim-(1) (4-Nitroso-thymol) (Bd. VII, S. 664) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid bei längerem Kochen (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 197). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 234°. Unlöslich in verd. Alkali.

Thymochinon-phenylsemicarbazon-(1) [2]) bezw. **4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazoformanilid** $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Thymochinon (Bd. VII, S. 662) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr. Alkohol (BORSCHE, *A.* **334**, 194). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180° (Zers.). Die alkoh. Lösung ist rot. Verhält sich dem p-Oxy-benzolazoformanilid (S. 379) analog.

Thymochinon-oxim-(4)-phenylsemicarbazon-(1) [2]) $C_{17}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Thymochinon-oxim-(4) (4-Nitroso-carvacrol) (Bd. VII, S. 664) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 198). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 204—205°. Unlöslich in verd. Alkali.

Thymochinon-bis-phenylsemicarbazon $C_{24}H_{26}O_2N_6 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:)_2C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Thymochinon-phenylsemicarbazon-(1) (s. o.) mit salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in alkoh. Lösung im Wasserbade (BORSCHE, *A.* **334**, 194). — Dunkelgelbes Krystallpulver. Zersetzungspunkt: 242°.

---

[1]) Bezifferung von „Toluchinon" in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

[2]) Bezifferung von „Thymochinon" in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

3-Brom-thymochinon-phenylsemicarbazon-(1)[1] bezw. **3-Brom-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazoformanilid** $C_{17}H_{18}O_2N_3Br$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. B. Aus äquimolekularen Mengen Thymochinon-phenylsemicarbazon-(1) (S. 381) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, *A*. **334**, 195). Aus 3-Brom-thymochinon (Bd. VII, S. 666) und salzsaurem Phenylsemicarbazid in alkoh. Lösung (B., *A*. **334**, 196). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

Phenacylaceton-bis-phenylsemicarbazon $C_{25}H_{26}O_2N_6$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B*. Aus Phenacylaceton (Bd. VII, S. 687) in verd. alkoh. Lösung mit salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, FELS, *B*. **39**, 1926). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

Naphthochinon-(1.2)-phenylsemicarbazon-(2) bezw. **1-Oxy-naphthalin-azoformanilid-(2)** $C_{17}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6:O$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B*. Aus β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in alkoh. Lösung im Wasserbade (BORSCHE, *A*. **334**, 200; vgl. B., OCKINGA, *A*. **340**, 87). — Rote Nadeln (aus Pyridin). F: 250—251°. Löslich in Chloroform, Pyridin, sonst unlöslich.

Naphthochinon-(1.4)-mono-phenylsemicarbazon bezw. **1-Oxy-naphthalin-azoformanilid-(4)** $C_{17}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6:O$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. B. Aus α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr. Alkohol (B., *A*. **334**, 197). — Grünlich-gelbe Nadeln. F: ca. 235° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol.

Naphthochinon-(1.4)-oxim-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{14}O_2N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. B. Aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid (BORSCHE, KÜHL, *A*. **343**, 198). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 242°. Leicht löslich in verd. Alkali. Die Lösung wird an der Luft nicht oxydiert.

2-Brom-naphthochinon-(1.4)-phenylsemicarbazon-(4) bezw. **2-Brom-1-oxy-naphthalin-azoformanilid-(4)** $C_{17}H_{12}O_2N_3Br$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_5Br:O$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B*. Aus Naphthochinon-(1.4)-mono-phenylsemicarbazon (s. o.) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat oder aus 2-Brom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid (BORSCHE, *A*. **334**, 199). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 250° (Zers.).

4-Phenyl-1 oder 2-acetalyl-semicarbazid $C_{13}H_{21}O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B*. Beim Eintröpfeln von 4 Tln. Phenylisocyanat, gelöst in 4 Tln. Äther, in eine gekühlte Lösung von 5 Tln. Hydrazinoacetal (Bd. IV, S. 553) in 5 Tln. Äther (E. FISCHER, HUNSALZ, *B*. **27**, 2206). — Nadeln (aus Äther). F: 65—66°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

4-Phenyl-1-salicylal-semicarbazid, Salicylaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B*. Beim Schütteln von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) mit der essigsauren Lösung von 4-Phenyl-semicarbazid (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr*. [2] **53**, 529). Durch Erwärmen von 4 g Salicylaldehyd-semicarbazon (Bd. VIII, S. 51) mit 20 g Anilin bis zur Lösung (BORSCHE, *B*. **34**, 4300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—200° (B.). Schwer löslich in Alkohol (C., H.).

Salicylalaceton-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Bei kurzem Erwärmen von Salicylalaceton-semicarbazon (Bd. VIII, S. 131) mit Anilin (BORSCHE, MERKWITZ, B. **37**, 3184). — Farblose Nadeln (aus Alkohol) mit 1 Mol. H_2O. F: 183—184°. Färbt sich am Licht dunkelgelb.

Benzoylderivat $C_{24}H_{21}O_3N_3$ = $C_{17}H_{16}O_2N_3(CO \cdot C_6H_5)$. B. Aus Salicylalacetonphenylsemicarbazon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (B., M., B. **37**, 3185). — Nadeln (aus Chloroform). F: 204—205°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform. Färbt sich am Licht dunkelgelb.

[6-Oxy-3-methyl-benzalaceton]-phenylsemicarbazon $C_{18}H_{19}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. B. Aus [6-Oxy-3-methyl-benzalaceton]-semicarbazon (Bd. VIII, S. 135) beim Erhitzen mit Anilin, neben anderen Produkten (B., M., *B*. **37**, 3186). — Farblose Blättchen (aus Alkohol) mit 1 Mol. H_2O. F: 177°. Färbt sich am Licht gelb.

---

[1]) Bezifferung von „Thymochinon“ in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

2-Phenylsulfon-chinon-phenylsemicarbazon-(4) bezw. 4-Oxy-3-phenylsulfon-benzolazoformanilid $C_{19}H_{15}O_4N_3S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_3(:O)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man oxydiert 2.5-Dioxy-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 1091) in essigsaurer Lösung mit Natriumdichromat + Schwefelsäure zu 2-Phenylsulfonchinon und behandelt dieses mit salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in wäßr. Alkohol (BORSCHE, *A.* **334**, 179). — Gelbbraune Nadeln. F: 195—196° (Zers.).

N-Anilinoformyl-N'-acetyl-hydrazin, 4-Phenyl-1-acetyl-semicarbazid $C_9H_{11}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 125 g Benzazid (Bd. IX, S. 332) mit 100 g Aceton-acetylhydrazon (Bd. II, S. 191), beide gelöst in wasserfreiem reinem Aceton; man verjagt das Aceton und krystallisiert den Rückstand aus heißem Wasser um (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 525). Beim Auflösen von 4-Phenyl-semicarbazid in Essigsäureanhydrid (C., BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 223). — Blätter oder Nadeln (aus wäßr. Alkohol oder Wasser). F: 169° (C., B.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton und kochendem Wasser (C., H.). — Beim Eingießen der Lösung in konz. Schwefelsäure in Wasser entstehen Essigsäure und 4-Phenyl-semicarbazid (C., H.).

N-Anilinoformyl-N'-benzoyl-hydrazin, 4-Phenyl-1-benzoyl-semicarbazid $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von Benzazid mit 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid in Aceton (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 518). Beim Schütteln von Benzhydrazid, suspendiert in Benzol, mit Phenylisocyanat (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2330). — Wasserhelle Blätter (aus Alkohol). F: 212° (C., H.). 210° (B., O., W.). Schwer löslich in Benzol und in Äther, leicht in Eisessig (C., H.). Zeigt schwach saure Eigenschaften (B., O., W.). — Zerfällt beim Kochen mit sehr verd. Schwefelsäure (1:500) in CO_2, Anilin und Benzhydrazid (C., H.). Konz. Salzsäure zerlegt bei 120° in CO_2, N_2H_4, Anilin und Benzoesäure (C., H.).

N-Anilinoformyl-N'-[3-nitro-benzoyl]-hydrazin, 4-Phenyl-1-[3-nitro-benzoyl]-semicarbazid $C_{14}H_{12}O_4N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Benzazid mit 3-Nitro-benzhydrazid (Bd. IX, S. 388) in Aceton (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 521). — Gelbliche Blättchen. F: 204°. Leicht löslich in Eisessig.

N.N'-Dianilinoformyl-hydrazin, Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid, Hydrazodicarbonanilid $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-semicarbazid auf höhere Temperatur, sowie auch bei der Einw. von Jod auf 4-Phenyl-semicarbazid (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 209, 223). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat unter Eiskühlung (C., B., *J. pr.* [2] **58**, 212, 220). — *Darst.* Durch Erhitzen von Carbanilsäuremethylester (S. 319) mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 150° (C., B., *J. pr.* [2] **58**, 218). — Prismen (aus heißem Eisessig). F: 245°. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln, außer Eisessig. Schwache Base. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. — Beim Behandeln mit 1 Tl. rauchender Salpetersäure + 2 Tln. konz. Salpetersäure wird Azodicarbonanilid (S. 386) gebildet. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180—200° erfolgt Spaltung in salzsaures Anilin, Hydrazin und CO_2. Mit 2 Mol.-Gew. Brom in heißem Eisessig entsteht Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[2.6-dibrom-anilid] (Syst. No. 1670).

N-Anilinoformyl-N'-aminothioformyl-hydrazin, Hydrazin-N-carbonsäure-anilid-N'-thiocarbonsäureamid $C_8H_{10}ON_4S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen der Lösung von 6 g Phenylisocyanat in 10 ccm absol. Alkohol in eine Lösung von 4,5 g Thiosemicarbazid (Bd. III, S. 195) in wenig heißem Wasser + einigen Tropfen Eisessig; man wäscht das nach dem Erkalten abfiltrierte Produkt mit Äther (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2510). — Flocken (aus Wasser). F: 217—218°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen N.N'-Diphenyl-harnstoff, salzsaures Semicarbazid und 2-Imino-1.3.4-thiodiazolon-(5)[1]) (Syst. No. 4560).

N.N'-Dimethyl-N.N'-dianilinoformyl-hydrazin $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf N.N'-Dimethyl-hydrazin (Bd. IV, S. 547) in Äther (KNORR, KÖHLER, *B.* **39**, 3263). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 288° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

N-Acetalyl-N.N'- oder N'.N'-dianilinoformyl-hydrazin $C_{20}H_{26}O_4N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ oder $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer äther. Lösung von 8 Tln. Phenylisocyanat in die äther. Lösung von 5 Tln. Hydrazinoacetal (Bd. IV, S. 553) (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 2207). Aus 4-Phenyl-1 oder 2-acetalyl-semicarbazid (S. 382) und Phenylisocyanat (E. F., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172°. Fast unlöslich in Äther.

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschiene Arbeit von ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55** [1922], 342.

N-Anilinoformyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid-N-[α-propionsäure-äthylester], 1-Anilinoformyl-semicarbazid-[α-propionsäure]-(1)-äthylester $C_{13}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557) auf Phenylisocyanat in siedendem Benzol (BAILEY, *Am. Soc.* **26**, 1022). — Krystalle (aus Alkohol und Essigester). F: 163°. — Geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Äthylalkohol in 4-Methyl-1-phenyl-3-ureido-hydantoin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3 \\ OC \quad\quad N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) über.

Acetessigsäureäthylester-phenylsemicarbazon $C_{13}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Äquimolekulare Mengen 4-Phenyl-semicarbazid und Acetessigester werden in wäßr. Lösung kräftig durchgeschüttelt (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 222). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Äther. F: 151°.

[β-Chinonyl-crotonsäure]-mono-phenylsemicarbazon bezw. β-[2-Oxy-5-anilinoformylazo-phenyl]-crotonsäure $C_{17}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C_6H_3({:}O) \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus β-Chinonyl-crotonsäure (Bd. X, S. 816) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in Alkohol (BORSCHE, *B.* **40**, 2736). — Ziegelrotes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 150° (lebhafte Gasentwicklung).

[Propyl-(δ-benzamino-butyl)-keton]-phenylsemicarbazon $C_{22}H_{28}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propyl-[δ-benzamino-butyl]-keton (Bd. IX, S. 211) und salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3097). — Amorphe Masse (aus verd. Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer in Äther.

N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin $C_{13}H_{14}N_4 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C{:}N \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N{:}C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 10 g Thiocarbanilid (S. 394) mit 14 g 50%iger Hydrazinhydratlösung und einer Lösung von 5 g Ätzkali in 30 ccm Alkohol auf 110° bis 115°, neben dem Anilinadditionsprodukt vom Schmelzpunkt 105° (S. 385) und anderen Produkten (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1062). — Derbe Krystalle (aus Äther + Gasolin), die bei 98—99° schmelzen und sich bei 180° zersetzen (BU., BA.). Nadeln (aus Benzol), welche 1 Mol.-Gew. C_6H_6 enthalten und bei 72° erweichen (BU., BA.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Gasolin, sonst ziemlich leicht löslich (BU., BA.). — Geht beim Erhitzen zunächst in Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[diphenyl-amidin] (S. 385) und dann in 4-Phenyl-urazol-dianil-(3.5) (Triphenylguanazol) $C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix} C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3888) über; bei 180° erfolgt Zerfall in Triphenylguanazol, Anilin und Hydrazinhydrat (BU., ULMER, *B.* **35**, 1717, 1720). Wird von salpetriger Säure in 1-Phenyl-tetrazolon-(5)-anil $C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix} C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ N = = = = N \end{matrix}$ (Syst. No. 4110) übergeführt (BU., BA., *B.* **33**, 1069). Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht 4-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-anil $C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix} C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ CH = = = = N \end{matrix}$ (Syst. No. 3872) (BU., BA.). Diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen des sauren Oxalats des N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidins auf 160° (BU., U., *B.* **35**, 1719). Mit Essigsäureanhydrid erhält man 3-Methyl-4-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil $C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix} C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ C(CH_3) = = = N \end{matrix}$ (Syst. No. 3872) (BU., BA.). Mit Benzoylchlorid in Äther entsteht N''-Benzalamino-N·N'-diphenyl-guanidin (S. 385) (BU., BA.). Beim Versetzen der äther. Lösung von N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin mit Phosgen in Toluollösung entsteht 4-Phenyl-urazol-anil-(3) $C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix} C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ CO \text{———} NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3888) (BU., U.). Mit CS_2 in Äther wird das N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidinsalz der [N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin]-ω-dithiocarbonsäure (S. 385) gebildet (BU., U.). Mit Carbodiphenylimid (S. 449) in Benzol erfolgt Vereinigung zu Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[diphenyl-amidin] (S. 385) (BU., U.). Mit Phenylsenföl in Alkohol entsteht N''-[ω-Phenyl-thioureido]-N.N'-diphenyl-guanidin $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}C(NH \cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 414) (BU., BA.).

Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol durch Äther). Zerfließt an der Luft; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BU., BA., *B.* **33**, 1065). — $C_{13}H_{14}N_4 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther), die Krystallalkohol enthalten. Schmilzt unscharf bei 95°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (BU., BA.). — $C_{13}H_{14}N_4 + HNO_3$. Quadratische Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 184—186° unter Blasenbildung; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (BU., BA.). — Neutrales Oxalat $2C_{13}H_{14}N_4 + C_2H_2O_4$. *B.* Bei der Einw. von Oxalsäure auf

N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin in warmer absolut-alkoholischer Lösung (Bu., Ba., *B.* **33**, 1065) oder beim Umkrystallisieren des sauren Oxalats aus absol. Alkohol (Bu., U., *B.* **35**, 1719). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 209—210° (Zers.); schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Bu., Ba.). — Saures Oxalat $C_{13}H_{14}N_4 + C_2H_2O_4$. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin und Oxalsäure in Äther (Bu., U., *B.* **35**, 1718). Krystallpulver; schmilzt bei 147° unter Aufschäumen. — Pikrat $C_{13}H_{14}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 135° (Bu., Ba.). Scheidet sich aus Äther in Blättchen mit $^1/_2C_4H_{10}O$ ab, die gegen 100° aufschäumen, dann wieder erstarren und bei 135° zum zweiten Male schmelzen (Bu., Ba.).

Verbindung mit Anilin $C_{13}H_{14}N_4 + C_6H_5 \cdot NH_2$. Wasserhelle Nadeln (aus Äther). F: 105°; leicht löslich, außer in Petroläther (Bu., Ba., *B.* **32**, 2816; **33**, 1064). — Verbindung mit Anilin und Oxalsäure $C_{13}H_{14}N_4 + C_6H_5 \cdot NH_2 + C_2H_2O_4$. Säulen (aus Alkohol). F: 160°; schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol (Bu., Ba., *B.* **32**, 2816).

N''-Benzalamino-N.N'-diphenyl-guanidin $C_{20}H_{18}N_4 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Nitrat entsteht durch Schütteln einer mit Salpetersäure angesäuerten wäßr. Lösung von N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin mit Benzaldehyd (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1065). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Wasser + Äther). F: 121—122°. Leicht löslich, außer in Petroläther. — $C_{20}H_{18}N_4 + HNO_3$. Wasserklare Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (Zers.).

N''-[m-Nitro-benzalamino]-N.N'-diphenyl-guanidin $C_{20}H_{17}O_2N_5 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin und m-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1066). — Gelbe Nadeln. F: gegen 130°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.

N''-Desylidenamino-N.N'-diphenyl-guanidin $C_{27}H_{22}ON_4 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzil und N''-Amino-N.N-diphenyl-guanidin auf etwas über 100° (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1720). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 163—164°. Ziemlich leicht löslich.

N''-Benzamino-N.N'-diphenyl-guanidin $C_{20}H_{18}ON_4 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid (S. 449) und 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid in Benzol bei 50°, neben 3.4-Diphenyl-dihydro-1.2.4-triazolon-(5)-anil (Syst. No. 3876) (Busch, *J. pr.* [2] **74**, 537). Das Hydrochlorid entsteht durch Zufügen von Benzoylchlorid zu einer äther. Lösung des N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidins (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1068). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Aufschäumen) (Bu., Ba.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser und Ligroin (Bu., Ba.). — $FeCl_3$ erzeugt ein blaues Oxydationsprodukt, wahrscheinlich $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bu.). Beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 170° entsteht unter Abspaltung von Wasser 3.4-Diphenyl-dihydro-1.2.4-triazolon-(5)-anil (Bu.). — Sulfat. Nadeln (aus Wasser). F: 221—222°. Leicht löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol (Bu., Ba.).

4-Phenyl-1-[dianilino-methylen]-semicarbazid bezw. 4-Phenyl-1-[N.N'-diphenyl-guanyl]-semicarbazid $C_{20}H_{19}ON_5 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, **N''-[ω-Phenyl-ureido]-N.N'-diphenyl-guanidin.** *B.* Aus Carbodiphenylimid und 4-Phenyl-semicarbazid in Benzol (Busch, *J. pr.* [2] **74**, 547). — Nadeln (aus Benzol + Gasolin). F: 171°. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, leichter in Alkohol, kaum löslich in Wasser. Löslich in Mineralsäuren und Essigsäure. Bildet beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Ameisensäure im Druckrohr auf 175° 4-Phenyl-urazol-monoanil $C_6H_5 \cdot N<\begin{smallmatrix}C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ CO \text{———} NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3888).

[N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin]-ω-dithiocarbonsäure $C_{14}H_{14}N_4S_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot NH \cdot CS_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidinsalz entsteht aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin und CS_2 in Äther (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1719). — N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin-Salz $C_{14}H_{14}N_4S_2 + C_{13}H_{14}N_4$. Krystallpulver. Wird durch warmes Wasser zersetzt.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[diphenyl-amidin], Tetraphenylhydrazodicarbonamidin $C_{26}H_{24}N_6 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin und Carbodiphenylimid in Benzol (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1722). Aus Carbodiphenylimid in Benzollösung und $^1/_2$ Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in Alkohol (B., U.). — Nadeln (aus Alkohol). Backt bei 120° zusammen, schmilzt unscharf bei 164—165° unter Abgabe von Anilin und erstarrt dann zu 4-Phenyl-urazol-dianil $C_6H_5 \cdot N<\begin{smallmatrix}C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3888). Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem

Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Ligroin. HgO färbt die alkoholische Lösung braunrot. Durch Kochen mit konz. Salzsäure entstehen 4-Phenyl-urazol-dianil und Anilin.

Azodicarbonsäure-dianilid, Azodicarbonanilid $C_{14}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim vorsichtigen Eintragen von Hydrazodicarbonanilid (S. 383) in ein Gemisch von 1 Tl. rauchender und 2 Tln. gewöhnlicher konz. Salpetersäure (neben Nitroanilinen) (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 227). — Tiefrote, büschelförmig vereinigte Nadeln (aus Aceton). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. F: 182—183°. — Wird schon durch Kochen mit Salzsäure oder Sodalösung, schneller durch Zinn und Salzsäure, zum Hydrazodicarbonanilid reduziert.

Dimethyltriazencarbonsäureanilid $C_9H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Dimethyltriazen (Bd. IV, S. 578) in Äther (DIMROTH, *B.* **39**, 3912). — Nadeln oder Täfelchen (aus Petroläther). F: 62°. Leicht löslich.

Carbanilsäureazid $C_7H_6ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid in Wasser mit $NaNO_2$ und dann mit Essigsäure oder Salzsäure (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 530; C., BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 228). — Blätter (aus Alkohol durch Wasser). Schmilzt bei 103—104° zu einer roten Flüssigkeit (C., H.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (C., H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (C., H.). Durch Wasser zerfällt es beim Kochen in CO_2, N_3H und Carbanilid, durch absol. Alkohol in geschlossenem Rohr bei 120° in N_3H und Carbanilsäureäthylester; mit Anilin in siedender alkoh. Lösung entsteht Carbanilid (C., B.).

c) Schwefel- und Selen-Analoga der Carbanilsäure und ihre Derivate, die lediglich durch Veränderung der CO·SH, CS·OH, CS·SH, CSe·OH-Gruppen entstanden sind.

α) Kuppelungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und organischen Komponenten.

Thiocarbanilsäure-O-methylester $C_8H_9ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylsenföl (S. 453) mit Methylalkohol (ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 462; WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 71). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin (asymmetrisch?) (GIGNOUX, *Am.* **22**, 463; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 259). F: 97° (O., R.), 95—96° (W., B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester (O., R.). — Beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Alkohol entsteht N.N'-Diphenylharnstoff (W., B.). Das Silbersalz gibt mit Acetylchlorid den Phenyl-acetyl-thiocarbamidsäure-O-methylester (S. 434) (W., DUSTIN, *Am.* **24**, 428).

Thiocarbanilsäure-S-methylester $C_8H_9ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Thiocarbanilsäure-O-methylester mit CH_3I (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 71). Aus Monothiokohlensäure-dimethylester-anil (S. 459) durch Chlorwasserstoff in Benzol (WH., DUSTIN, *Am.* **24**, 435). Beim Erhitzen von S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 407) mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (BERTRAM, *B.* **25**, 51). Beim Erhitzen von S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff (S. 460) mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 160—180° (WILL, *B.* **15**, 339). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). Nadeln (aus Petroläther). F: 83—84°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (WILL). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (WILL). Löst sich unzersetzt in konz. Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt (WILL). — Zerfällt beim Erwärmen mit Kali in CO_2, Anilin und Methylmercaptan (WILL). Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak Methylmercaptan und Phenylharnstoff; mit Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff (WILL).

Thiocarbanilsäure-O-äthylester, Phenylthiourethan vom Schmelzpunkt 68—72° „Xanthogenanilid" $C_9H_{11}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus O-Äthyl-thiokohlensäure-disulfid $[C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S-]_2$ (Bd. III, S. 214) und Anilin (HOFMANN, *B.* **3**, 774). Aus Äthylxanthogenessigsäure (Bd. III, S. 251) in alkoh. Lösung und Anilin (BILLMANN, *A.* **348**, 141). Aus Phenylsenföl (S. 453) und Alkohol (H., *B.* **2**, 120; *B.* **3**, 772; BAMBERGER, *B.* **15**, 2164; FROMM, *B.* **42**, 1957). Aus Phenylsenföl und alkoh. Kali (R. SCHIFF, *B.* **9**, 1316). Aus Bis-[äthoxy-phenylimino-methyl]-disulfid $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot S\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot C_6H_5$ (S. 459) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (JACOBSON, *B.* **19**, 1076), mit H_2S in warmer alkoh. Lösung (J., KLEIN, *B.* **29**, 2364), beim Behandeln mit warmem alkoh. Kali (J., *B.* **19**, 1813). Bei gelindem Erwärmen von Phenyl-phenylimino-thion-disulfazolidin

$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot CS \\ C_6H_5 \cdot N:C-S \end{matrix}$>S (Syst. No. 4445) mit alkoh. Kalilauge (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 201). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (H., *B.* **3**, 774; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 259). F: 71—72° (LIEBERMANN, *A.* **207**, 145), 69° (BEIL.), 68—69° (BAM.; FROMM). Mit Alkoholdämpfen flüchtig (BAM.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 712. Löslich in Alkalien; wird aus der Lösung in Barytwasser durch Salzsäure gefällt (L.). Unlöslich in Sodalösung (L.). — Zerfällt bei der Destillation teilweise in Alkohol und Phenylsenföl, denen je nach den Umständen mehr oder weniger N.N'-Diphenyl-thioharnstoff oder N.N'-Diphenyl-harnstoff beigemengt ist (H., *B.* **2**, 120; *B.* **3**, 772). Wird von einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid in der Kälte hauptsächlich zu Bis-[äthoxy-phenylimino-methyl]-disulfid (S. 459) oxydiert; in der Wärme wird wesentlich 2-Äthoxy-benzthiazol $C_6H_4<_{S}^{N}>C \cdot O \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4222) gebildet (J., *B.* **19**, 1076, 1077, 1811). Bis-[äthoxy-phenylimino-methyl]-disulfid entsteht auch beim Behandeln des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters in alkoh. Natronlauge mit Jod-Jodkalium-Lösung (FROMM) oder dessen Silbersalzes mit Jod (L.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 200° tritt Spaltung ein in Alkohol, Anilin, CO_2 und H_2S (L.). Beim Erhitzen des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters mit Äthyljodid wird Thiocarbanilsäure-S-äthylester (s. u.) gebildet (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 72). Aus den Salzen des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters können durch Behandeln mit Alkyljodiden Alkylderivate der Konstitution $C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5)(S \cdot Alk.)$ (S. 459) dargestellt werden (L.). Geschwindigkeit der Äthylierung mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Thiocarbanilsäure-O-äthylester gibt mit ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) in siedendem Alkohol 2-Oxo-3.4-diphenyl-thiazol-dihydrid $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C —— N \cdot C_6H_5 \\ HC \cdot S \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4279) (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] **75**, 207). Liefert beim Erhitzen mit Chloressigsäure 2.4-Dioxo-3-phenyl-thiazoltetrahydrid $\begin{matrix} OC —— N \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot S \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (WH., BA., *Am.* **24**, 74; vgl. L.).

$AgC_9H_{10}ONS$. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Lösung von Thiocarbanilsäure-O-äthylester mit einer ammoniakalischen, alkoholhaltigen Silberlösung (L.). Krystallinisch. — $Hg(C_9H_{10}ONS)_2$. *B.* Entsteht beim Auflösen von HgO in einer warmen alkoholischen Lösung von Thiocarbanilsäure-O-äthylester (STEPHANOWITZ, *B.* **7**, 692). Tafeln (aus Äther). F: 78°. — $Hg(C_9H_{10}ONS)_2 + AgNO_3$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösung des Salzes $Hg(C_9H_{10}ONS)_2$ mit alkoh. $AgNO_3$-Lösung (ST., *B.* **7**, 692). Nadeln. — $C_9H_{11}ONS + HgCl_2$ (?). *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung von Thiocarbanilsäure-O-äthylester mit $HgCl_2$ (L., *A.* **207**, 147). Nadeln. — $Pb(C_9H_{10}ONS)_2 + 2H_2O$. *B.* Wird aus der alkoh. Lösung des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters durch Bleiacetat auf Zusatz von etwas Ammoniak in kleinen Nädelchen gefällt (L.).

Thiocarbanilsäure-S-äthylester, Phenylthiourethan vom Schmelzpunkt 73° $C_9H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von S-Äthyl-monothiokohlensäurechlorid (Bd. III, S. 134) auf Anilin (WILL, *B.* **15**, 341). Durch Erhitzen von Thiocarbanilsäure-O-äthylester (S. 386) mit Äthyljodid (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 72). Aus Phenylisocyanat und Äthylmercaptan im geschlossenen Rohr bei 100° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 272). Aus Monothiokohlensäure-diäthylester-anil durch Chlorwasserstoff (WH., DUSTIN, *Am.* **24**, 437). Beim Erhitzen von S-Äthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff (S. 460) mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (WILL, *B.* **15**, 340). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 73°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (WILL). — Wird durch warme Natronlauge in Anilin, Äthylmercaptan und CO_2, durch Ammoniak in Phenylharnstoff und Äthylmercaptan gespalten (WILL).

Thiocarbanilsäure-O-propylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und Propylalkohol bei 100° (ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 464). — Nadeln (aus Alkohol). Triklin (GIGNOUX, *Am.* **22**, 465). F: 48°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (O., R.).

Thiocarbanilsäure-O-isopropylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Isopropylalkohol bei 100° (ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 465). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (GIGNOUX, *Am.* **22**, 466; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 259). F: 85,5° (O., R.).

Thiocarbanilsäure-O-isobutylester $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen einer äther. Lösung von Bis-isobutylxanthogen (Bd. III, S. 214) mit Anilin in der Kälte (MYLIUS, *B.* **5**, 977). Aus Phenylsenföl und Isobutylalkohol durch 20-stdg. Erhitzen im Wasserbade am Rückflußkühler (ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 467) oder

durch 3-stdg. Erhitzen auf 115—125° im geschlossenen Rohr (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 72). — Prismen. F: 80,5° (O., R.), 77—78° (WH., B.), 75° (M.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 und Chloroform (O., R.).

Thiocarbanilsäure-O-tert.-butylester $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen von Phenylsenföl und tert. Butylalkohol im Wasserbade (O., R., *Am.* **22**, 468). — Sehr niedrig schmelzende Nadeln.

Thiocarbanilsäure-O-isoamylester $C_{12}H_{17}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Phenylsenföl mit Isoamylalkohol (O., R., *Am.* **22**, 469). — Krystalle. Löslich in Alkohol und Äther. F: ca. 21°.

Thiocarbanilsäure-S-isoamylester $C_{12}H_{17}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Monothiokohlensäure-S-isoamylester-chlorid (Bd. III, S. 134) in etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin unter Kühlung (SCHÖNE, *J. pr.* [2] **32**, 249). — Nadeln (aus Äther). F: 67°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird von alkoholischem Ammoniak in Isoamylmercaptan und Phenylharnstoff zerlegt.

Thiocarbanilsäure-O-phenylester $C_{13}H_{11}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Monothiokohlensäure-O-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 161) in alkoh. Lösung (RIVIER, *Bl.* [3] **35**, 840). — Nadeln (aus Alkohol); hat keinen scharfen Schmelzpunkt; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder unter dem Einfluß von Alkalien leicht in Phenylsenföl und Phenol, ebenso beim längeren Kochen der alkoh. Lösung.

Thiocarbanilsäure-S-phenylester $C_{13}H_{11}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Im Gemisch mit etwas N.N'-Diphenyl-harnstoff aus Thiophenol und Phenylisocyanat bei 100° (SNAPE, *B.* **18**, 2432; vgl. RIVIER, *Bl.* [4] **1**, 736). Aus 1 Mol.-Gew. Monothiokohlensäure-S-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 311) und 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung (RIVIER, *Bl.* [4] **1**, 736). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—122,5° (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwieriger in Ligroin (SN.). — Zerfällt beim Erhitzen in Phenylisocyanat und Thiophenol; wird durch siedenden Alkohol langsam, durch wäßr. Alkalien sofort in Anilin, CO_2 und Thiophenol zersetzt (R.).

Thiocarbanilsäure-S-benzylester $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrochlorids des N-Phenyl-S-benzyl-isothioharnstoffs (S. 409) im geschlossenen Rohr mit 20%iger Schwefelsäure auf 170° (WERNER, *Soc.* **57**, 296). — Prismen (aus Benzol). F: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. — $C_{14}H_{13}ONS + 2AgNO_3$. Niederschlag.

Dithioresorcin-S.S'-bis-[carbonsäure-anilid] $C_{20}H_{16}O_2N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Dithioresorcin (Bd. VI, S. 834) mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 100° (SNAPE, *Soc.* **69**, 100). — Nadeln (aus Eisessig). F: 178° bis 179°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther.

Dithiohydrochinon-S.S'-bis-[carbonsäure-anilid] $C_{20}H_{16}O_2N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S)_2C_6H_4$. *B.* Aus Dithiohydrochinon (Bd. VI, S. 867) und Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr bei 100° (SNAPE, *Soc.* **69**, 101). — Nadeln (aus Eisessig). F: 200—202°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Thiocarbanilsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester, Carbanilsäurederivat der β-Mercapto-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Thiocarbanilsäure-O-äthylester mit 1 Mol.-Gew. β-Jod-propionsäure (LANGLET, *Öf. Sv.* **1892**, 166). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 152°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. — Wird von Alkalien in Anilin, β-Mercapto-propionsäure (Bd. III, S. 299) und Kohlensäure zerlegt.

Thiocarbanilsäure-S-[α-carbäthoxy-isopropyl]-ester, Carbanilsäurederivat des α-Mercapto-isobuttersäure-äthylesters $C_{13}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thiocarbanilsäure-O-äthylester mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester auf 130—155° (WHEELER, BARNES, *Am.* **24**, 75). — Prismen oder Pyramiden (aus verd. Alkohol). F: 79—81°.

β) Kuppelungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und Ammoniak.

Phenylthioharnstoff $C_7H_8N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von rhodanwasserstoffsaurem Anilin und 2—3-stdg. Erhitzen des Rückstandes im Wasserbade (SALKOWSKI, *B.* **24**, 2728). Beim Kochen von Anilin mit Ammoniumrhodanid (SCHIFF, *A.* **148**, 338; vgl. RATHKE, *B.* **18**, 3104). Beim Kochen von Anilin mit einer Lösung

von Siliciumrhodanid (Bd. III, S. 180) in Benzol (REYNOLDS, *Soc.* **89**, 400). Aus Anilin und Thiuramdisulfid (Bd. III, S. 219) bei 40° (FROMM, *B.* **42**, 1955). Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Phenylcyanamid (WEITH, *B.* **8**, 820). Aus Phenylsenföl beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *C. r.* **47**, 424; *A. ch.* [3] **54**, 204; *J.* **1859**. 349). Aus dem Ammoniumsalz der Phenyldithiocarbamidsäure und 1 Mol.-Gew. Bleicarbonat in Wasser (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 369). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit alkoh. Ammoniak im Druckkolben auf 100° (GEBHARDT, *B.* 17, 3045; v. WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 223). — *Darst.* Man erhitzt die wäßr. Lösung von äquimolekularen Mengen salzsaurem Anilin und Ammoniumrhodanid mehrere Stunden auf 100°, verdampft dann zur Trockne, erhitzt den Rückstand noch einige Stunden auf 100°, zieht durch kaltes Wasser den Salmiak aus und krystallisiert das Ungelöste aus siedendem Alkohol um (DE CLERMONT, *Bl.* [2] **25**, 242; *B.* **9**, **446**; vgl. auch LIEBERMANN, *A.* **207**, 122 Anm.; BERTRAM, *B.* **25**, 48).

Nadeln (aus siedendem Wasser), Prismen (aus Alkohol). Existiert in einer bei gewöhnlicher Temperatur stabilen und in einer metastabilen krystallographischen Modifikation. Erstere wird beim langsamem Verdunsten der alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur erhalten; sie krystallisiert rhombisch bipyramidal und zeigt D: 1.330. Letztere erhält man beim Erkaltenlassen der heiß gesättigten wäßr. Lösung in monoklin prismatischen Krystallen von D: 1.339. Die rhombischen Krystalle werden bei 110° undurchsichtig, wahrscheinlich infolge einer Umwandlung in die monokline Form; dementsprechend zeigen beide Modifikationen den gleichen Schmelzpunkt (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 258; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 166, 263). F: 154° (DE CL.). 100 Tle. Wasser von 18° lösen 0,26 Tle., bei 100° 5,93 Tle. (DE CL.). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 290. Leicht löslich in warmem Glycerin (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905 II**, 118). Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 433. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar (RA., *B.* **12**, 772).

Phenylthioharnstoff zerfällt, für sich im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, in Thiocarbanilid, Rhodanammonium, NH_3, Anilin und NH_4SH (DE CL.). Verhalten beim Erhitzen in Glycerinlösung: OE. DE CO., CH. Ist gegen alkalische Hypochloritlösung beständiger als Phenylharnstoff; es entstehen wenig Stickstoff, Schwefelsäure und ein gelber Farbstoff (OE. DE CO., *C. r.* **129**, 907). Wird durch Wasserstoffsuperoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure in 3.5-Diimino-2.4-diphenyl-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid $HN:C\Big<\begin{matrix}C_6H_5\cdot N\cdot S \\ | \\ C_6H_5\cdot N\cdot C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4560) übergeführt (HECTOR, *B.* **22**, 1177; **25** Ref., 799). Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Behandlung mit p-Toluolsulfochlorid in wenig Alkohol (FROMM, HEYDER, *B.* **42**, 3806) oder mit alkoh. Jodlösung (HEC., *B.* **22**, 1177). Die Einw. von Brom auf Phenylthioharnstoff führt in alkoh. Lösung zu 3.5-Diimino-2 oder 4-phenyl-4 oder 2-[brom-phenyl]-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid (Syst. No. 4560), in Chloroformlösung zum Dibromid des 2-Imino-benzthiazoldihydrids (Syst. No. 4278) (HUGERSHOFF, *B.* **34**, 3131, 3134; **89**, 3121). Mit salpetriger Säure wird neben dem als Hauptprodukt entstehenden 3.5-Diimino-2.4-diphenyl-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid Phenylsenföl gebildet (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 276; vgl. HEC.). Aus Phenylthioharnstoff und Eisenchlorid erhielt HECTOR (*B.* **22**, 1177) unter nicht näher angegebenen Bedingungen 3.5-Diimino-2.4-diphenyl-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid. SCHIFF (*A.* **148**, 339) erhielt beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit Eisenchloridlösung Phenylharnstoff. Mit siedender Silbernitratlösung entsteht Phenylharnstoff (HOFMANN, *C. r.* **47**, 424; *A. ch.* [3] **54**, 204; *J.* **1858**, 350). Beim Behandeln mit überschüssigem $CuSO_4$ in siedender alkal. Lösung wird Phenylcyanamid gebildet (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**. 163). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Bleioxyd (RATHKE, *B.* **12**, 773) oder Bleiacetat (BERGER, *M.* **5**, 219; HOF., *B.* **18**, 3220; vgl. HOF., *B.* **3**, 266) auf Phenylthioharnstoff in wäßrig-alkalischer Lösung. Ammoniak bildet im geschlossenen Rohr bei 130—140° Rhodanammonium und Anilin (DE CL.). — Beim Versetzen von Phenylthioharnstoff mit 1 Mol.-Gew. CH_3I und etwas Alkohol entsteht S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 407) (BERTRAM, *B.* **25**, 49). Läßt man 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. Natronlauge auf 1 Mol.-Gew. Phenylthioharnstoff einwirken, so erhält man Phenylcyanamid, Dibenzylsulfid und NaCl (FROMM, *B.* **28**, 1305). Beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit $\alpha.\beta$-Dichlor-diäthyläther (Bd. I, S. 612) in Wasser erhält man 2-Phenylimino-thiazoldihydrid $C_6H_5\cdot N:C\Big<\begin{matrix}S—CH \\ \| \\ NH—CH\end{matrix}$ (Syst. No. 4272) (TRAUMANN, *A.* **249**, 47; NÄF, *A.* **265**, 126). Mit Chloraceton entsteht 2-Phenylimino-4-methyl-thiazoldihydrid (Syst. No. 4272) (TR.). Bei kurzem Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid wird N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 434) gebildet (HU., *B.* **32**, 3658; vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 271). Mit Acetylchlorid in Benzol oder Aceton entsteht das Hydrochlorid des N-Phenyl-S-acetyl-isothioharnstoffs (S. 410) (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 128). Mit Chloracetyl-

chlorid in Aceton entsteht das Hydrochlorid des 5-Oxo-2-phenylimino-thiazoltetrahydrids $C_6H_5\cdot N:C\langle{S—CO \atop NH\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4298) (DI., TAYLOR, *Soc.* 93, 20). Analog reagiert α-Brompropionylbromid unter Bildung des Hydrobromids des 5-Oxo-2-phenylimino-4-methyl-thiazoltetrahydrids (Syst. No. 4298) (DI., TAY.). Beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit Äthoxalylchlorid in Benzol entsteht die Verbindung $C_{16}H_{11}O_2N_3S_2$ (s. u.) (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 16). Mit 1 Mol.-Gew. Dicyan in alkoh. Lösung erfolgt Verbindung zu 1-Phenyl-2-thio-parabansäure-diimid-(4.5) $SC\langle{N(C_6H_5)\cdot C:NH \atop NH——C:NH}$ (Syst. No. 3614) (HECTOR, *Öf. Sv.* 1889, 270). Chlorameisensäureester erzeugen in der Kälte die Hydrochloride der N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäureester $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CO_2\cdot R$ (S. 410, 411) (DIXON, *Soc.* 83, 558; DI., TAY., *Soc.* 91, 914, 920, 921). Beim Kochen von Phenylthioharnstoff mit Anilin entsteht Thiocarbanilid (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). Mit Anthranilsäure bei 160—165° entsteht 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-tetrahydrochinazolin $C_6H_4\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_5 \atop NH\cdot CS}$ (Syst.No.3591) (PAWLEWSKI, *B.* 38, 131). — Phenylthioharnstoff schmeckt äußerst bitter (SCHIFF).

$3C_7H_8N_2S + CuCl + 3H_2O$. *B.* Man kocht eine wäßr. Lösung von Phenylthioharnstoff mit CuCl und krystallisiert das ausgeschiedene Produkt aus kochendem Alkohol um (RATHKE, *B.* 17, 305). Entsteht auch beim Kochen der Verbindung $CS(NH_2)_2 + CuCl$ (Bd. III, S. 186) mit Phenylthioharnstoff (R.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143—145°. Beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von Thioharnstoff krystallisiert Phenylthioharnstoff aus.

$8C_7H_8N_2S + SiBr_4$. Glasige Masse. Schwer löslich in heißem Benzol (REYNOLDS, *Soc.* 53, 857). — $2C_7H_8N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (HOFMANN, *C. r.* 47, 424; *A. ch.* [3] 54, 204; *J.* 1858, 350).

Verbindung $C_{16}H_{11}O_2N_3S_2$, vielleicht Diphenyloxalyldithiobiuret $HN\langle{CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \atop CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CO}$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit Äthoxalylchlorid in Benzol (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 16). — Nädelchen. F: 215°. Löslich in heißer Natronlauge unter Abspaltung von H_2S und Oxalsäure.

N-Methyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und Methylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3038). — Tafeln. F: 113°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Anilin unter Entwicklung von Methylamin Thiocarbanilid.

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Dimethylamin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 81, 538). — Prismen (aus Alkohol). F: 134—135° (D.), 132—132,5° (BILLETER, *B.* 28, 1685). Mäßig löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol (D.). Beim Kochen mit Anilin entsteht unter Entwicklung von Dimethylamin Thiocarbanilid (D.).

N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und in Äther gelöstem Äthylamin oder aus Anilin (in Äther gelöst) und Äthylsenföl (WEITH, *B.* 8, 1524). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 99—99,5°. — Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 200° in CO_2, H_2S, Äthylamin und Anilin. Beim Kochen mit Anilin werden Äthylamin und Thiocarbanilid gebildet.

N-Propyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propylsenföl und Anilin oder aus Phenylsenföl und Propylamin (HECHT, *B.* 23, 286). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 63°. Schwer löslich in heißem Wasser.

N.N-Dipropyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Dipropylamin in Alkohol (BILLETER, *B.* 26, 1685). — Nadeln. F: 66°.

N-Äthyl-N-isopropyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylisopropylamin und Phenylsenföl (SCHUFTAN, *B.* 27, 1010). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, fast unlöslich in Wasser.

N-sek.-Butyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$.

a) Derivat des d-sek.-Butylamins. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl (Bd. IV, S. 161) und Anilin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* 242, 62). — Krystalle. F: 88°. $[\alpha]_D^{20}$: +31,6° (in n/8-alkoh. Lösung), +39,14° (in n/8-chloroformischer Lösung).

b) Derivat des dl-sek.-Butylamins. *B.* Aus Phenylsenföl und dl-sek.-Butylamin in Alkohol (Bd. IV, S. 161) (DIXON, *Soc.* **93**, 322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100° bis 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

N-Isobutyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Isobutylamin in Alkohol (HECHT, *B.* **25**, 815). — Nadeln. F: 82°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser.

N-Methyl-N-isobutyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisobutylamin (Bd. IV, S. 164) und Phenylsenföl (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2117). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Isoamyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Isoamylamin (Bd. IV, S. 180) (DIXON, *Soc.* **93**, 324). — Tafeln. F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Benzol.

N-Methyl-N-isoamyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl mit Methylisoamylamin (Bd. IV, S. 181) (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2119). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 43°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N.N-Diisoamyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{28}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Diisoamylamin (Bd. IV, S. 182) in Petroläther (BILLETER, *B.* **26**, 1685). — Blättchen (aus Petroläther). F: 72—72,3°. Äußerst leicht löslich in Alkohol.

N-[tert.-Butyl-carbin]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und [tert.-Butylcarbin]-amin (Bd. IV S. 188) in heißem Alkohol (FREUND, LENZE, *B.* **24**, 2158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroin.

N-[β-Äthyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff, N-Pseudohexyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pseudohexylamin (Bd. IV, S. 192) und Phenylsenföl in heißem Alkohol (FREUND, HERRMANN, *B.* **23**, 195). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 52—53°.

N-[β.β-Dimethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl mit [β.β-Dimethyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 192) in siedender äther. Lösung (ESCHERT, FREUND, *B.* **28**, 2492). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° bis 121°.

N-[Dipropylcarbin]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [Dipropylcarbin]-amin (Bd. IV, S. 195) und Phenylsenföl (KISHNER, Ж. **31**, 875; *C.* **1900** I, 653). — Nadeln. F: 75°.

N-[Dimethyl-isobutyl-carbin]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [Dimethylisobutylcarbin]-amin (Bd. IV, S. 195) und Phenylsenföl in Petroläther (CHONIN, Ж. **41**, 340; *C.* **1909** II, 587). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

N-[Methyl-n-hexyl-carbin]-N'-phenyl-thioharnstoff, N-[sek.-n-Octyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und sek. n-Octylsenföl (Bd. IV, S. 197) (JAHN, *B.* **8**, 804). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52—53°.

N-[β-Methyl-n-octyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{26}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und [β-Methyl-n-octyl]-amin (Bd. IV, S. 198) (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* **24**, 3359). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 58—60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Aceton.

N-n-Pentadecyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{22}H_{38}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und prim. n-Pentadecylamin (Bd. IV, S. 201) bei 100° oder aus Anilin und n-Pentadecylsenföl in siedendem Alkohol (JEFFREYS, *Am.* **22**, 25). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79°.

N-n-Heptadecyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{24}H_{42}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Heptadecylsenföl (Bd. IV, S. 203) und Anilin in siedendem Alkohol (TURPIN, *B.* **21**, 2491). — F: 79°.

N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Anilin und Allylsenföl in Alkohol (ZININ, *A.* **84**, 348). Aus Allylamin und Phenylsenföl in Äther (WEITH, *B.* **9**, 1529). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ZEPHAROVICH, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien [Mathem.-naturw. Kl.]* **59** II, 21; vgl. *Groth, Ch. Kr.*

4, 264). F: 98° (W.). Eine bei 16° gesättigte alkoholische Lösung enthält ca. 41,5% N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff (W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther (Z.). — Liefert in alkoh. Lösung mit Bleioxyd N-Allyl-N'-phenyl-harnstoff (BIZIO, *J.* **1861**, 497; vgl. DAINS, *Am. Soc.* **21**, 164). Geht beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° in 2-Phenylimino-5-methyl-thiazoltetrahydrid $\begin{matrix} CH_3\cdot HC — S \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4271) über (PRAGER, *B.* **22**, 2992). Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einw. von Acetylchlorid im Wasserbade (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 192) oder in warmem Benzol (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 24). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Mit Chlorameisensäureäthylester entsteht das Hydrochlorid des N-Allyl-N'-phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäureäthylesters (S. 411) (DI., TAY., *Soc.* **93**, 28). Beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 140° wird 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-tetrahydrochinazolin $C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix} CO — N\cdot C_6H_5 \\ NH — CS \end{matrix}$ (Syst. No. 3591) gebildet (PAWLEWSKI, *B.* **39**, 1733).

N-[β-Chlor-allyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{11}N_2ClS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CCl\!:\!CH_2$. *B.* Aus [β-Chlor-allyl]-thioharnstoff (Bd. IV, S. 219) und Anilin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **79**, 557). — Platten (aus Benzol). F: 91—92° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser und in heißem Petroläther.

N-Isobutyl-N-allyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH\!:\!CH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Isobutylallylamin (Bd. IV, S. 207) (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3044). — Nadeln. F: 41—43°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

N-Cyclopropyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_3H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und Cyclopropylamin (S. 3) in Benzol (KISHNER, Ж. **33**, 377; *C.* **1901** II, 579). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 123—123,5° (K., Ж. **33**, 383; *C.* **1901** II, 579). Löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Petroläther (K., Ж. **37**, 312; *C.* **1905** I, 1704).

N-Allylomethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\!:\!CH_2$ oder **N-Crotyl-N'-phenyl-thioharnstoff** $C_{11}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH\!:\!CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und dem beim Erhitzen von salzsaurem γ-Chlor-butylamin mit alkoh. Kalilauge auf 180° entstehenden Amino-buten (Bd. IV, S. 221) in Benzol (LUCHMANN, *B.* **29**, 1432). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Äthyl-N-cyclohexyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Phenylsenföl und Äthylcyclohexylamin (S. 6) (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **139**, 1258). — Krystalle. F: 126°.

N-[3-Methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$.

a) Präparat von v. Braun, Rumpf. *B.* Beim Vermischen von [3-Methyl-cyclohexyl]-senföl (S. 11) mit Anilin (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 831). — F: 92°.

b) Präparat von Knoevenagel, Klages. *B.* Aus Phenylsenföl und dem inaktiven 3-Methyl-cyclohexylamin von KNOEVENAGEL, KLAGES (S. 10) in Äther (KN., KL., *A.* **281**, 103; vgl. KN., *A.* **297**, 193 Anm.). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 122°; leicht löslich in Alkohol, löslich in Ligroin und Äther (KN., KL.).

N-[3.5-Dimethyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und 3.5-Dimethyl-cyclohexylamin (S. 13) in Äther (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 126; vgl. KN., *A.* **297**, 193 Anm.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172°; schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig (KN., KL.).

N-Camphelyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. *B.* Aus Phenylsenföl und Camphelylamin (S. 17) (ERRERA, *G.* **23** II, 504). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 105—106°.

N-[tert.-Carvomenthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und tert. Carvomenthylamin (S. 18) (BAEYER, *B.* **29**, 2271). — Prismen. F: 128°.

N-Carvomenthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und inaktivem Carvomenthylamin (S. 19) (WALLACH, *A.* **277**, 139). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 117°.

N-Menthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Derivat des l-Menthylamins in älterem Sinn (S. 26). *B.* Aus Phenylsenföl und l-Menthylamin in älterem Sinn in Äther (WALLACH, KUTHE, *A.* **276**, 305). — Krystalle (aus Essigester). F: 135°. Leicht löslich in Methylalkohol.

b) Derivat des d-Menthylamins in älterem Sinn (S. 28). *B.* Aus Phenylsenföl und d-Menthylamin in älterem Sinn in Äther (W., K., *A.* **276**, 311). — Krystalle (aus Methylalkohol). Pseudotetragonal (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 260). F: 178—179° (W., K.). D: 1,105 (M.). Schwer löslich in Methylalkohol (W., K.).

N-tert.-Menthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und tert. Menthylamin (S. 30) (BAEYER, *B.* **26**, 2270). — Blätter. F: 118—119°.

N-Thujamenthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_6(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Thujamenthylamin (S. 30) (WALLACH, *A.* **323**, 355). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 112°.

N-Campholyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. *B.* Aus Phenylsenföl und Campholamin (S. 31) in Äther (ERRERA, *G.* **22** II, 112). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther und Äther.

N-Undecenyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{18}H_{28}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Undecenylamin (Bd. IV, S. 228) in Alkohol (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* **33**, 3582). — Blättchen. F: 48°.

N-Octadecenyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{25}H_{42}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und Octadecenylamin (Bd. IV, S. 228) in Alkohol (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* **33**, 3584). — Blättchen. F: 65°.

N-[Cyclohepten-(2)-yl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_{11}$. *B.* Aus [Cyclohepten-(2)-yl]-amin (S. 33) in äther. Lösung und Phenylsenföl (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 246). — Täfelchen (aus verd. alkoh. Lösung). F: 129,5—130°. Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, sehr leicht in Alkohol und Essigester.

Tropilenamin-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{14}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_{11}$. *B.* Aus Tropilenamin (S. 35) und Phenylsenföl in äther. Lösung (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 249). — Rautenförmige Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 124—125°.

N-Camphenilyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphenilylamin (S. 37) in äther. Lösung und Phenylsenföl (KOMPPA, *A.* **368**, 78). — Quadratische Prismen (aus Alkohol). F: 154°.

N-Dihydroeucarvyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_8(CH_3)_3$. *B.* Aus Dihydroeucarvylamin (S. 38) und Phenylsenföl in Gegenwart von etwas $CH_3\cdot OH$ (WALLACH, LÖHR, *A.* **305**, 241). — Scheint in verschiedenen Modifikationen zu existieren. Erhalten wurden: Blätter (aus Methylalkohol) vom Schmelzpunkt 144—145° oder Tafeln (aus viel Methylalkohol) vom Schmelzpunkt 120—121°. Bei einer Neudarstellung des Präparates variierte der Schmelzpunkt je nach der Art des Umkrystallisierens von 120° bis 140°.

N-Dihydrocarvyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) Derivate der aktiven Dihydrocarvylamine (S. 39). *B.* Aus akt. Dihydrocarvylaminen und Phenylsenföl in Methylalkohol (WALLACH, *A.* **275**, 122; *C.* **1898** I, 573). — F: 125—126°.

b) Derivat des inakt. Dihydrocarvylamins (S. 39). *B.* Durch Vermischen der beiden akt. Antipoden in $CH_3\cdot OH$ (WALLACH, *A.* **275**, 125). — Krystalle. Schmilzt bei 120° (nicht glatt) (W., *C.* **1898** I, 573).

N-α-Camphyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Camphylamin (S. 40) und Phenylsenföl in Äther (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* **19**, 712). Aus α-Camphylsenföl (S. 41) mit Anilin (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 832). — Prismen (aus Äther). F: 118° (G., SCH.). 120° (v. B., R.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin (G., SCH.).

N-Caryl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_8(CH_3)_3$. *B.* Aus Carylamin (S. 42) und Phenylsenföl (BAEYER, *B.* **27**, 3486). — Krystalle. F: 145—146°.

N-β-Thujyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_7(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phenylsenföl auf β-Thujylamin (aus [β-Thujon]-oxim) (S. 43) oder von Anilin auf β-Thujylsenföl (S. 43) (v. BRAUN, RUMPF, *B.* **35**, 832). — F: 107° bis 108°.

N-Fenchyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_7H_8(CH_3)_3$.

a) Derivat des linksdrehenden Fenchylamins (S. 44). *B.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen von linksdrehendem Fenchylamin und Phenylsenföl in verd. äther. Lösung (WALLACH, GRIEPENKERL, *A.* **269**, 360). — Spieße (aus Alkohol). F: 153—154°.

b) Derivat des rechtsdrehenden Fenchylamins (S. 45). *B.* Aus rechtsdrehendem Fenchylamin analog dem Derivat des linksdrehenden Fenchylamins (s. o.) (WALLACH, *A.* **272**, 107). — F: 153—154°.

c) Derivat des inaktiven Fenchylamins (S. 45). *B.* Durch Vermischen der unter a) und b) aufgeführten Verbindungen (WALLACH, *A.* **272**, 108). — F: 169—170°.

N-Methyl-N-[cycloheptadien-(2.4) (?)-yl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{18}N_2S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_7H_9$. *B.* Auf Zusatz von Phenylsenföl zur äther. Lösung von Methyl-[cycloheptadien-(2.4)(?)-yl]-amin (S. 52) (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 284). — Krystallisiert aus Alkohol in Prismen und Blättchen vom Schmelzpunkt 117—118° oder in Tafeln vom Schmelzpunkt 125—126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigester.

N-[3.3-Dimethyl-5-(β.β-dimethyl-vinyl)-cyclohexen-(5)-yl(?)]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{19}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_6(CH_3)_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus [3.3-Dimethyl-5-[β.β-dimethyl-vinyl]-cyclohexen-(5)-yl]-amin (?) (S. 56) und Phenylsenföl (KNOEVENAGEL, SCHWARTZ, *B.* **39**, 3451). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 129—130°.

N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, Thiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Anilin, Chloroform und alkoh. Kali mit Schwefel (WEITH, *B.* **6**, 210). Bei längerem Kochen von Anilin mit CS_2 in Alkohol (HOFMANN, *A.* **57**, 266; **70**, 145; vgl. LAURENT, *A. ch.* [3] **22**, 103), rascher unter Zusatz von 10% Schwefel (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246) oder von 1 Mol.-Gew. KOH (WEITH, *B.* **6**, 967). Beim Schütteln eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. CS_2 mit 1 Mol.-Gew. H_2O_2 (in 3%iger Lösung) (v. BRAUN, *B.* **33**, 2726). Beim Destillieren eines Gemenges von Anilin, Rhodankalium und Schwefelsäure (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 197; *A.* **68**, 39). Bei der trocknen Destillation von rhodanwasserstoffsaurem Anilin (HOF., *A.* **57**, 266; **70**, 142). Aus Anilin und Thiuramdisulfid (Bd. III, S. 219) bei 40° (FROMM, *B.* **42**, 1954). Aus Phenylsenföl bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° (CAIN, COHEN, *Soc.* **59**, 328), rascher beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Alkalien (BAMBERGER, *B.* **14**, 2642). Bei der Reduktion von Phenylsenföl mit H_2S bei gewöhnlicher Temperatur (PROSKAUER, SELL, *B.* **9**, 1266) oder mit Aluminiumamalgam in Äther bei Gegenwart von Wasser (GUTBIER, *B.* **34**, 2034). Bei 14-tägigem Stehen einer Lösung von Phenylsenföl in Toluol mit α- oder β-Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218, 221) (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 158). Aus Phenylsenföl bei langsamem Erhitzen mit Anilin (HOF., *C. r.* **47**, 424; *A. ch.* [3] **54**, 203; *J.* **1858**, 349). Aus Phenylsenföl und Anilin in Äther (WEITH, *B.* **6**, 212). Thiocarbanilid entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Thiocarbanilsäure-O-äthylester mit Alkohol und wenig Salzsäure auf 150—160° (LIEBERMANN, *A.* **207**, 139). Bei der Zersetzung von dithiocarbanilsaurem Ammonium (S. 415) (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3023). Aus Dithiocarbanilsäuremethylester (S. 415) und Anilin bei 180—200° (WILL, *B.* **15**, 342; DELÉPINE, *C. r.* **134**, 1223; *Bl.* [3] **27**, 814). Beim Kochen von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid (S. 422) mit Anilin in alkoh. Lösung (FROMM, *B.* **42**, 1954). Beim Erhitzen von N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 390) mit Anilin (WEITH, *B.* **8**, 1527). Aus Anilin und salzsaurem Phenylthiuret $C_6H_5\cdot N:C\langle{}^{S\,-\,-\,S}_{NH\cdot C:NH}$ (Syst. No. 4445) auf dem Wasserbad (FROMM, VETTER, *A.* **356**, 180). Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Carbodiphenylimid (S. 449) in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (WEITH, *B.* **7**, 1303). Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-guanidin (S. 369) mit CS_2 (HOFMANN, *B.* **2**, 460). Beim Erhitzen von N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (S. 451) mit CS_2 in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140° (HOBRECKER, *B.* **2**, 689). Aus N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und überschüssigem CS_2 im geschlossenen Rohr bei 160—170° (MERZ, WEITH, *Z.* **1870**, 72; *B.* **3**, 25). Beim Erhitzen von o-Phenylen-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] (Syst. No. 1752) auf 170° (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 201). Beim Erhitzen von Hydrazobenzol (Syst. No. 1950) mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 150—160° (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3846).

Darst. Man erhitzt eine Mischung von je 40 g Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol unter Zusatz von 0,3 g krystallisiertem Schwefel sechs Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler bis zum gelinden Sieden, destilliert dann den überschüssigen Schwefelkohlenstoff und Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, filtriert die sich abscheidenden Krystalle ab, wäscht diese zunächst mit Wasser, dann mit verd. Salzsäure, schließlich wieder mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 218). Zur Darstellung vgl. auch ALWAY, VAIL, *Am.* **28**, 161.

Blättchen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (ARZRUNI, *B.* **19**, 1821; MEZ, *Z. Kr.* **35**, 260; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 181). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 55). F: 154° bis 155° (PAWL., *B.* **37**, 158), 153° (BAM., *B.* **14**, 2638, Anm. 3), 151° (Lo., *B.* **19**, 1821), 150,5°

(LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **221**, 21). D_4 (fest): 1,3205 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1613), 1,318 (MERZ). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (HOFMANN, *A.* **70**, 147), unlöslich in CS_2 (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246). Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren (selbst CO_2) fällbar (RATHKE, *B.* **12**, 772; vgl. HU., *B.* **32**, 3650).

Thiocarbanilid zerfällt bei der Destillation zum Teil in H_2S, CS_2 und N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (S. 451) (MERZ, WEITH, *Z.* **1869**, 584). Ozon, in die eisessigsaure Lösung von Thiocarbanilid geleitet, scheidet Schwefel ab (WEYL, *Ch. Z.* **25**, 292). Durch Behandlung mit Brom und Chloroform entsteht das Tetrabromid des 2-Phenylimino-benzthiazoldihydrids $C_{13}H_{10}N_2SBr_4$ (Syst. No. 4278), das durch Behandlung mit SO_2 oder Disulfitlösung in 2-Phenylimino-benzthiazoldihydrid (Syst. No. 4278) übergeht (HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3126). Durch Behandlung von Thiocarbanilid in alkoh. Lösung mit Brom entsteht 3.5-Bis-phenylimino-2.4-diphenyl-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid $C_6H_5\cdot N:C\begin{smallmatrix}\diagup N(C_6H_5)\cdot S \\ \diagdown N(C_6H_5)\cdot C:N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4560) (HU.). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen der alkoh. Lösung des Thiocarbanilids mit angesäuerter H_2O_2-Lösung (HECTOR, *B.* **23**, 358; vgl. *B.* **25** Ref., 799). Jod, in eine siedende alkoholische Lösung von Thiocarbanilid eingetragen, erzeugt Phenylsenföl und N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (HOF., *B.* **2**, 453; WEITH, *B.* **8**, 812). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Kupferpulver auf 150—200° (MERZ, WEITH, *Z.* **1868**, 513; **1869**, 588), mit Quecksilberchlorid auf 140—145° (BUFF, *B.* **2**, 498) sowie beim Schmelzen mit Bleichlorid (MERZ, WEITH, *Z.* **1868**, 586) erhält man N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (S. 451). Läßt man HgO auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid in der Wärme einwirken, so entsteht Carbanilid (HOF., *A.* **70**, 148). Bei der Einw. von HgO auf Thiocarbanilid in heißer benzolischer Lösung resultiert, neben geringen Mengen Carbanilid, Carbodiphenylimid (S. 449) (WEITH, *B.* **6**, 1398; **7**, 10); außerdem können als Nebenprodukte N.N'.N''-Triphenylguanidin und N.N'.N''.N'''.N''''-Pentaphenyl-biguanid $C_6H_5\cdot N[C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$ (S. 466) auftreten (SCHALL, *J. pr.* [2] **55**, 416; **58**, 461). Beim Schmelzen von Thiocarbanilid mit KOH destilliert Anilin, im Rückstand findet sich K_2CO_3 und K_2S (HOF., *A.* **70**, 148). Bei der Einw. von alkoh. Kali entsteht Carbanilid (HOF., *A.* **70**, 148). Carbanilid bildet sich auch beim Behandeln von Thiocarbanilid mit einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid (JACOBSON, *B.* **18**, 1077). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit alkoh. Ammoniak im Druckgefäß auf 100° erfolgt Spaltung in Anilin und Phenylthioharnstoff (GEBHARDT, *B.* 17, 3045; v. WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 223). Beim Behandeln von Thiocarbanilid mit $ClHg\cdot NH_2$ in Alkohol (FORSTER, *A.* **175**, 35) oder mit PbO und alkoh. Ammoniak (HOF., *B.* **2**, 460; WEITH, SCHRÖDER, *B.* **7**, 940) oder in wäßr. Kalilauge mit PbO und Ammoniak (RATHKE, *B.* **12**, 772) entsteht N.N'-Diphenyl-guanidin (S. 369). Durch Kochen von Thiocarbanilid mit alkoholischem Hydroxylamin in Gegenwart von PbO entsteht N''-Oxy-N.N'-diphenyl-guanidin (S. 377) (STOLLÉ, *B.* **32**, 2238). Erhitzt man Thiocarbanilid in essigsaurer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so entweicht COS, und man erhält als Endprodukte Carbanilid und Anilin (v. WA., STENZ). Erhitzt man 10 g Thiocarbanilid mit 5 g 50%iger wäßr. Lösung von Hydrazinhydrat unter Zusatz von ca. 50 ccm Alkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler, so erhält man als Hauptprodukt 4-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 412) (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1061). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Thiocarbanilid mit 1 Mol.-Gew. freiem Hydrazin in alkoh. Lösung im Wasserbade, so entsteht Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid (S. 414) (v. WA., STENZ). Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Thiocarbanilid mit 1 Mol.-Gew. Hydrazin in Eisessig wird 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazoltetrahydrid $S\begin{smallmatrix}\diagup C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH \\ \diagdown C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4560) gebildet (v. WA., STENZ; vgl. BUSCH, *B.* **46** [1913], 2241). Die Reaktion zwischen Thiocarbanilid und wäßr. Hydrazinhydratlösung in Gegenwart von alkoh. Kali führt zu N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin (S. 384), N.N'-Diphenyl-harnstoff, 3-Thion-5-phenylimino-4-phenyl-1.2.4-triazoltetrahydrid $C_6H_5\cdot N\begin{smallmatrix}\diagup CS\text{———}NH \\ \diagdown C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3888) und 3.5-Bis-phenylimino-4-phenyl-1.2.4-triazoltetrahydrid (Syst. No. 3888) (BUSCH, BAUER, *B.* **36**, 1062; BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1710, 1716). Thiocarbanilid wird durch Erhitzen mit gleichen Gewichtsteilen Wasser im geschlossenen Rohr auf 170° vollständig gespalten unter Bildung von Anilin und H_2S (CAIN, COHEN, *Soc.* **59**, 328). Beim Überleiten von H_2S bei 160—170° über Thiocarbanilid tritt quantitative Zerlegung in Anilin und CS_2 ein (WEITH, *B.* **7**, 1304). Thiocarbanilid löst sich in konz. Schwefelsäure; beim gelinden Erwärmen erfolgt unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure Bildung von Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (HOF., *A.* **70**, 147). Bei der Destillation von Thiocarbanilid mit P_2O_5 erfolgt Spaltung in Phenylsenföl und Anilin (HOF., *C. r.* **47**, 423; *A. ch.* [3] **54**, 203; *J.* **1858**, 349). Bei kurzem Kochen von Thiocarbanilid mit konz. Salzsäure tritt vorwiegend Spaltung in Phenylsenföl und Anilin ein (MERZ, WEITH, *Z.* **1869**, 589); kocht man längere Zeit, so werden daneben reichliche Mengen CS_2, N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und Carbanilid gebildet (RATHKE, *B.* **12**, 773; vgl. MERZ, WEITH, *Z.* **1868**, 613; **1868**, 589).

Liefert mit CH_3I das jodwasserstoffsaure Salz des S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoffs (S. 460) (WILL, *B.* 14, 1489). Analog verläuft die Reaktion mit C_2H_5I (WILL, *B.* 14, 1490) bezw. C_2H_5Br (RATHKE, *B.* 14, 1776) oder Allylbromid (WERNER, *Soc.* 57, 303). Geschwindigkeit der Äthylierung mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 14, 581. Thiocarbanilid verbindet sich mit Methylenjodid zu der Verbindung $C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{S}>CH_2$ (Syst. No. 4271) (FÖRSTER, *B.* 21, 1872). Analoge Verbindungen entstehen mit Äthylenbromid (WILL) oder Trimethylenbromid (Fö.). Gibt beim Kochen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol ein Kondensationsprodukt [hellgelbe Krystalle, F: 191,5°, in Alkohol schwer löslich], welches in der Schwefel-Schwefelalkali-Schmelze einen schwarzen substantiven Baumwollfarbstoff liefert (KALLE & Co., D. R. P. 116418; *C.* 1901 I, 77). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Thiocarbanilid und überschüssigem Formaldehyd entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{15}H_{14}ON_2S$ (S. 398) (OPPERMANN, *Ch. Z.* 29, 1075). Mit Chloraceton wird 2-Phenylimino-4-methyl-3-phenyl-thiazoldihydrid $C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{S\text{———}CH}{N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4272) gebildet (TRAUMANN, *A.* 249, 51; vgl. PAWLEWSKI, *B.* 21, 404); analog erfolgt mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol Kondensation zu 2-Phenylimino-3.4-diphenyl-thiazoldihydrid (Syst. No. 4279) (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] 75, 188). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd entsteht Benzalanilin (SCHIFF, *A.* 148, 336). Durch Einw. von basischem Bleicyanid [durch Fällen von Bleizucker mit KCN erhalten], von Bleioxyd oder Bleiweiß in Gegenwart von KCN entsteht Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] $NC\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (S. 292) (GEIGY & Co., D. R. P. 115169; *C.* 1900 II, 1140). Beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade bis zur Lösung erhält man als Hauptprodukt N.N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 434), neben Phenylsenföl und Acetanilid (HUGERSHOFF, *B.* 32, 3655). Bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetanilid und Phenylsenföl (WERNER, *Soc.* 59, 396). Beim Mischen einer Suspension von Thiocarbanilid in Benzol mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht das Hydrochlorid des N.N'-Diphenyl-S-acetyl-isothioharnstoffs (S. 462) (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* 91, 137). Beim Eintragen von 8 ccm Acetylchlorid in die Lösung von 25 g Thiocarbanilid in 100 ccm Pyridin erhält man N.N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoff (DENINGER, *B.* 28, 1322). Beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Acetylchlorid auf 50° bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung werden in der Hauptsache Phenylsenföl und Acetanilid neben geringen Mengen N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 248) gebildet (DAINS, *Am. Soc.* 22, 192). Die Einwirkung von chloressigsaurem Kalium auf Thiocarbanilid liefert N.N'-Diphenyl-pseudothiohydantoin $C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{S\text{———}CH_2}{N(C_6H_5)\text{—}CO}$ (Syst. No. 4298) und N.N'-Diphenyl-pseudothiohydantoinsäure $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 463) (LANGE, *B.* 12, 597; vgl. LIEBERMANN, *A.* 207, 121, 128). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Thiocarbanilid mit Benzoesäure auf 160—180° werden unter Entwicklung von H_2S, CO_2 und Wasser Benzanilid und geringe Mengen Carbanilid gebildet (DAINS). Beim Mischen von Thiocarbanilid mit Benzoylchlorid entsteht das Hydrochlorid des N.N'-Diphenyl-S-benzoyl-isothioharnstoffs (S. 462) (DI., HA., *Soc.* 91, 140). Aus 20 g Thiocarbanilid und 22 ccm Benzoylchlorid in 50 ccm Pyridin erhält man N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-thioharnstoff (S. 436) (DE.). Mit Benzoylchlorid bei 150° bilden sich Phenylsenföl, Benzanilid, Spuren von N.N'-Diphenyl-benzamidin, HCl, CO_2 und H_2S (DAINS). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Oxalsäure auf 160—170° entsteht unter Entwicklung von CO_2 und H_2S Oxanilid, neben Spuren von Anilin und Phenylsenföl (DAINS). Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Äthoxalylchlorid in die warme benzolische Lösung von 2 Mol.-Gew. Thiocarbanilid wird die Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3S_2$ (S. 397) gebildet (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 3). Durch Einleiten von Dicyan in die alkoh. Lösung des Thiocarbanilids und Erhitzen des Produktes mit verd. Salzsäure entsteht 1.3-Diphenyl-2-thio-parabansäure $SC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}$ (Syst. No. 3614) (ANDREASCH, *B.* 31, 138; *C.* 1899 II, 806). Erhitzt man Thiocarbanilid mit Bernsteinsäure auf 170°, so bilden sich CO_2, H_2S, Wasser, Anilin, Phenylsenföl, Succinanil und Succinanilid (DAINS). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Bernsteinsäureanhydrid auf 95—96° entstehen Succinanilsäure (S. 295) und Phenylsenföl (DUNLAP, *Am.* 21, 529). Beim Schmelzen mit Brombernsteinsäure erfolgt Bildung von 4-Oxo-2-phenylimino-3-phenyl-thiazoltetrahydrid-essigsäure-(5) (N.N'-Diphenyl-pseudothiohydantoinessigsäure) $C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{S\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}{N(C_6H_5)\cdot CO}$ (Syst. No. 4330) (TAMBACH, *A.* 280, 240). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Maleinsäure auf 140—144° (AN., *M.* 16, 796). Beim Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) auf 95° entsteht Maleinsäure-mono-[N.N'-diphenyl-thioureid] (S. 437) (DU.,

Am. **21**, 530). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Phthalsäure auf 170° entsteht neben H_2S, CO_2, Anilin, Phenylsenföl und Phthalsäureanhydrid als Hauptprodukt Phthalanil (DAINS). Mit Phthalsäureanhydrid werden bei 125—130° Phthalanilsäure und Phenylsenföl, bei 170—175° Phthalanil, COS und Anilin gebildet (DU., *Am.* **18**, 337). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Thiocarbanilid und Salicylsäure auf 150° entstehen unter Entwicklung von CO_2 und H_2S Carbanilid und Salicylsäureanilid, neben Spuren von Anilin und Phenol (DAINS). Thiocarbanilid reagiert beim Erwärmen mit Chlorameisensäureestern unter Bildung von Diphenyl-thioallophansäureestern $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO_2R$ (S. 466) (SEIDEL, *J. pr.* [2] **32**, 263; DIXON, *Soc.* **83**, 557). Mit Monothiokohlensäure-S-isoamylester-chlorid (Bd. III, S. 134) entsteht der Ester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot S \cdot C_5H_{11}$ (S. 467) (SCHÖNE, *J. pr.* [2] **32**, 258). Bei der Einw. von Phosgen auf eine Suspension von Thiocarbanilid in Benzol werden Carbanilid, N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und die Verbindung $C_6H_5 \cdot N:C<\overset{N(C_6H_5)}{\underset{S}{}}>CO$ (Syst. No. 4298) gebildet (WILL, *B.* **14**, 1486). Beim Behandeln von in Äther oder Benzol suspendiertem Thiocarbanilid mit Thiophosgen in der Kälte entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot N:C<\overset{N(C_6H_5)}{\underset{S}{}}>CS$ (Syst. No. 4298); beim Erwärmen von in Benzol suspendiertem Thiocarbanilid mit Thiophosgen tritt dagegen die Bildung dieser Verbindung zurück gegen die des Phenyl-phenylimino-thion-disulfazolidins $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N — C:N \cdot C_6H_5 \\ SC \cdot S \cdot S \end{matrix}$ (Syst. No. 4445), während gleichzeitig salzsaures N.N'.N''-Triphenyl-guanidin gebildet wird (FREUND, WOLF, *B.* **25**, 1456, 1459, 1463; vgl. FR., *A.* **285**, 154). Beim Kochen von Thiocarbanilid mit Guanidin in Eisessig resultiert Carbanilid und Acetanilid (v. WA., STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 224). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Anilin entsteht unter Entwicklung von H_2S N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (HOF., *B.* **2**, 457); daneben wird auch CS_2 gebildet (MERZ, WEITH, *Z.* **1869**, 587). N.N'.N''-Triphenyl-guanidin erhält man auch bei der Einw. von Anilin auf Thiocarbanilid in siedender alkoholischer Lösung bei Gegenwart von HgO oder PbO (HOF., *B.* **2**, 458) oder Bleihydroxyd (ALWAY, VAIL, *Am.* **28**, 162). Auch beim Behandeln von Thiocarbanilid mit Mercurianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2Hg$ (S. 116) (MONTECCHI, *G.* **28** II, 435) oder mit amorphem p-Amino-phenylquecksilberchlorid $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgCl)_x$ (Syst. No. 2355) in siedendem Alkohol (FORSTER, *A.* **175**, 32) entsteht N.N'.N''-Triphenyl-guanidin. Mit Phenylisocyanat in Benzol im Druckrohr bei 180° werden Carbanilid und Phenylsenföl gebildet (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 272). Mit p-Tolylisocyanat entstehen N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff und Phenylsenföl (GO., MEI.). Thiocarbanilid liefert mit monomolekularem Carbodiphenylimid bei 150° oder in Gegenwart von alkoholischer Salzsäure im Wasserbade Phenylsenföl und N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (WEITH, *B.* **8**, 810). Beim Kochen von Thiocarbanilid mit o-Toluidin in Eisessig entsteht N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff; analog verläuft die Reaktion mit m- und mit p-Toluidin (v. WA., STENZ). Die Einw. von Phenylhydrazin auf Thiocarbanilid führt zu 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2040); analog entsteht mit N-Methyl-N-phenyl-hydrazin 1-Methyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2041) (v. WA., STENZ).

Thiocarbanilid schmeckt sehr bitter (HOFMANN, *A.* **70**, 147).

Thiocarbanilid gibt beim Erwärmen mit Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) eine intensiv blaue Färbung (Bildung von Thiobenzophenon) (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2482).

Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3S_2$, vielleicht N.N'-Diphenyl-N-anilinothioformyl-monothiooxamid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Äthoxalylchlorid in eine warme Benzollösung von 2 Mol.-Gew. Thiocarbanilid (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] **32**, 3). — Gelbe Nädelchen. F: 231°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther. — Rauchende Salpetersäure erzeugt die Verbindung $C_{15}H_8O_5N_4S$ (s. u.). Beim Erwärmen mit Alkalien wird H_2S abgespalten. Mit alkoh. Ammoniak entsteht unter Entwicklung von H_2S die Verbindung $C_{14}H_{18}O_3N_4$ (s. u.). Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und $AgNO_3$ unter Bildung von 1.3-Diphenyl-perabansäure $OC<\begin{matrix} N(C_6H_5) \cdot CO \\ N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3614) und H_2S. Beim Erwärmen mit Anilin und $AgNO_3$ entstehen 1.3-Diphenyl-parabansäure-phenylimid-(2) und H_2S.

Verbindung $C_{15}H_8O_5N_4S$. *B.* Bei gelindem Erwärmen der Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3S_2$ (s. o.) mit roter rauchender Salpetersäure (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] **32**, 6). — Mikroskopische Prismen. F: 235°. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, CS_2, etwas löslich in Eisessig; spurenweise löslich, aber nicht unzersetzt, in heißem Wasser oder Alkohol. — Beim Kochen mit wäßr. Alkalien wird p-Nitro-anilin abgespalten.

Verbindung $C_{14}H_{18}O_3N_4$. *B.* Beim Digerieren der Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3S_2$ (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] **32**, 13). — Nadeln. F: 220°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser und Benzol. — Liefert mit rauchender Salpetersäure eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_6N_5$ vom Schmelzpunkt 235°.

Verbindung $C_{15}H_{14}ON_2S$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von überschüssigem Formaldehyd und Thiocarbanilid; man versetzt das Produkt mit Wasser und fällt das wäßr. Filtrat mit Natronlauge unter Eiskühlung (OPPERMANN, *Ch. Z.* **29**, 1076). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Äther, Aceton, Chloroform und in warmem Alkohol.

N-[β-Oxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Oxy-äthylamin (Bd. IV, S. 274) und Phenylsenföl (KNORR, RÖSSLER, *B.* **36**, 1280). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

N-[β-Äthoxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Äthoxy-äthylamin (Bd. IV, S. 275) und Phenylsenföl in Äther (KNORR, G. MEYER, *B.* **38**, 3132). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

N-Methyl-N-[β-äthoxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-[β-äthoxy-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 276) und Phenylsenföl (KNORR, G. MEYER, *B.* **38**, 3135). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 78—80°.

N-[β-Oxy-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Oxy-propylamin (Bd. IV, S. 289) und Phenylsenföl (STRAUSS, *B.* **33**, 2826). — Nadeln (aus Toluol). F: 106,5°.

N-[β-Oxy-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxy-butylamin (Bd. IV, S. 292) und Phenylsenföl (TORDOIR, *C.* **1902 I**, 716; KOLSHORN, *B.* **37**, 2480). — Prismen (aus Alkohol). F: 102° (T.), 100,5° (K.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 100° 2-Phenylimino-5-äthyl-thiazoltetrahydrid (Syst. No. 4271) (K.).

N-[β-Äthoxy-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Äthoxy-butylamin (Bd. IV, S. 292) und Phenylsenföl (BOOKMAN, *B.* **28**, 3113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°.

N-[γ-Äthoxy-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S$=$C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Äthoxy-butylamin (Bd. IV, S. 292) und Phenylsenföl (BOOKMAN, *B.* **28**, 3120; LUCHMANN, *B.* **29**, 1427). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 91° bis 92° (B.).

N-[δ-Methoxy-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus δ-Methoxy-butylamin (Bd. IV, S. 291) und Phenylsenföl (SCHLINCK, *B.* **32**, 949). — Tafeln und Prismen (aus Wasser). F: 70,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

N-[δ-p-Kresoxy-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus δ-p-Kresoxy-butylamin (Bd. VI, S. 400) und Phenylsenföl (SCHLINCK, *B.* **32**, 951). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 107,5—109°.

N-[β-Oxy-α-methyl-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-butanol-(2) (Bd. IV, S. 292) und Phenylsenföl (STRAUSS, *B.* **33**, 2827). — Nadeln. F: 76—78°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im Druckrohr auf 100° 2-Phenylimino-4.5-dimethyl-thiazoltetrahydrid (Syst. No. 4271).

N-[β-Oxy-α-methyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [β-Oxy-α-methyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 293) und Phenylsenföl (JÄNICKE, *B.* **32**, 1101). — Krystalle (aus Benzol). F: 96°. Sehr leicht löslich. — Gibt mit konz. Salzsäure im Druckrohr bei 100° 2-Phenylimino-4-methyl-5-äthyl-thiazoltetrahydrid (Syst. No. 4271).

N-[γ-Oxy-α.α-dimethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus [γ-Oxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 296) und Phenylsenföl (KAHAN, *B.* **30**, 1324). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°. — Gibt mit konz. Salzsäure im Druckrohr bei 100° 2-Phenylimino-4.4.6-trimethyl-1.3-thiazintetrahydrid

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S \\ (CH_3)_2\overset{|}{C} - NH - \overset{|}{C}:N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 4271).

N-[γ-Oxy-α.γ-dimethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und [γ-Oxy-α.γ-dimethyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 295) (KOHN, LINDAUER, *M.* **23**, 761). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131—132°. — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 110° in 2-Phenylimino-4.6.6-trimethyl-1.3-thiazintetrahydrid (Syst. No. 4271) übergeführt.

N-[γ-Methyl-α-oxymethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [γ-Methyl-α-oxymethyl-butyl]-amin (Bd. IV, S. 298) und Phenylsenföl (MOUSSET, *C.* **1902** I, 400). — Sirupöse Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und Äther.

N-[γ-Oxy-α.α.γ-trimethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-2.4-dimethyl-pentanol-(2) (Bd. IV, S. 299) und Phenylsenföl (KOHN, *M.* **28**, 1053). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—117°. Leicht löslich in warmem Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

N-Äthoxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Isothiocyan-methyl]-äthyl-äther (Bd. III, S. 173) in wasserfreiem Äther und Anilin (JOHNSON, GUEST, *Am.* **41**, 342). — Platten oder Tafeln (aus Alkohol). F: 125—126°.

N-Isoamyloxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [Isothiocyan-methyl]-isoamyl-äther (Bd. III, S. 173) und Anilin in absol. Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* **41**, 343). — Platten (aus Isoamylalkohol). F: 109°.

N-Phenyl-N'-acetalyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen von Amino-acetal (Bd. IV, S. 308) mit Phenylsenföl (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 569). Aus 2-Acetalyl-4-phenyl-thiosemicarbazid mit $NaNO_2$ + Eisessig (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 2203). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96°; leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin (W., M.). — Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure unter Bildung von 5-Äthoxy-2-phenylimino-thiazoltetrahydrid $C_6H_5\cdot N:C\langle\begin{matrix}S-CH\cdot O\cdot C_2H_5\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4300) (W., M.; vgl. BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, *Soc.* **127** [1925], 583, 590). Zerfällt beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure in 1-Phenyl-imidazolthion-(2) $C_6H_5\cdot N\langle\begin{matrix}CH:CH\\ CS\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3559) und Alkohol (W., M.).

N-Propyl-N'-phenyl-N-acetalyl-thioharnstoff $C_{16}H_{26}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Propylamino-acetal (Bd. IV, S. 310) und Phenylsenföl (PAAL, VAN GEMBER, *Ar.* **246**, 308). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 44—47°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

N-Butyl-N'-phenyl-N-acetalyl-thioharnstoff $C_{17}H_{28}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Butylamino-acetal (Bd. IV, S. 310) und Phenylsenföl (P., v. G., *Ar.* **246**, 313). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51—54°.

N-Isoamyl-N'-phenyl-N-acetalyl-thioharnstoff $C_{18}H_{30}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isoamylamino-acetal (Bd. IV, S. 310) und Phenylsenföl (P., v. G., *Ar.* **246**, 314). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 38—42°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

N-Allyl-N'-phenyl-N-acetalyl-thioharnstoff $C_{16}H_{24}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Allylamino-acetal (Bd. IV, S. 311) und Phenylsenföl (P., v. G., *Ar.* **246**, 311). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

N-[γ.γ-Diäthoxy-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. IV, S. 312) und Phenylsenföl in Äther (WOHL, WOHLBERG, *B.* **34**, 1919). — Krystalle (aus Äther). F: 85° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Wird von konz. Salzsäure in 1-Phenyl-2-thion-pyrimidintetrahydrid $C_6H_5\cdot N\langle\begin{matrix}CS\cdot NH\\ CH:CH\end{matrix}\rangle CH_2$ (Syst. No. 3560) übergeführt.

N-[β.β-Bis-äthylsulfon-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}O_4N_2S_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [β.β-Bis-äthylsulfon-propyl]-amin (Bd. IV, S. 317) und Phenylsenföl (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2753). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 173—174°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Eisessig und heißem Alkohol.

N-[β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{20}H_{34}O_4N_2S_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_5H_{11})_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin (Bd. IV, S. 317) und Phenylsenföl (Po., F., *B.* **32**, 2761). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich.

N-[γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff, Methyl-[β-(ω-phenylthioureido)-isobutyl]-keton, Diacetonphenylthioharnstoff $C_{13}H_{18}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen von Phenylsenföl mit Diacetonamin

(Bd. IV, S. 322) (W. TRAUBE, *B.* 27, 279). — Blättchen (aus Wasser). F: 144°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzol (W. T.). — Beim Versetzen der siedenden wäßr. Lösung mit Salzsäure entsteht 2-Thion-4.4.6-trimethyl-1-phenyl-pyrimidintetrahydrid $C_6H_5 \cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CS\text{———}NH}{C(CH_3){=}CH}{>}C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3564) (W. T.; vgl. W. T., LORENZ, *B.* 32, 3156). Geht durch Erwärmen mit HgO in Alkohol in (nicht näher beschriebenen) Harnstoff $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ über, welcher durch siedenden Eisessig zu 2-Oxo-4.4.6-trimethyl-1-phenyl-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3564) anhydrisiert wird (W. T., SCHALL, *B.* 32, 3174). Entschwefelt man in Gegenwart von alkoh. Ammoniak, so entsteht 2-Imino-4.4.6-trimethyl-1-phenyl-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3564) (W. T., SCH., *B.* 32, 3175).

Oxim $C_{13}H_{19}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetonphenylthioharnstoff mit alkoh. Hydroxylaminlösung (W. TRAUBE, LORENZ, *B.* 32, 3158). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°.

N-[ζ-Oxo-n-heptyl]-N'-phenyl-thioharnstoff, Methyl-[ε-(ω-phenyl-thioureido)-n-amyl]-keton $C_{14}H_{20}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[ε-amino-n-amyl]-keton (Bd. IV, S. 324) und Phenylsenföl (GABRIEL, *B.* 42, 1257). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 99,5° nach vorherigem Sintern.

N-[η-Oxo-n-octyl]-N'-phenyl-thioharnstoff, Methyl-[ζ-(ω-phenyl-thioureido)-n-hexyl]-keton $C_{15}H_{22}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[ζ-amino-n-hexyl]-keton (Bd. IV, S. 325) und Phenylsenföl (GABRIEL, *B.* 42, 4055). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 77°.

N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) und Anilin bei 85° (DORAN, DIXON, *Soc.* 87, 336). Beim Versetzen von Acetylthiocarbimid mit Anilin in Äther (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 318), in trocknem Benzol, Toluol oder Xylol (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* 87, 473; vgl. Do., DI., *Soc.* 87, 333). Aus N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 434) beim Erhitzen auf 145° (HUGERSHOFF, *B.* 32, 3659; vgl. WHEELER, *Am.* 27, 270). Aus salzsaurem N-Phenyl-S-acetyl-isothioharnstoff (S. 410) beim Erhitzen für sich auf den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Alkali (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* 91, 130). Beim Erhitzen der aus Phenylsenföl und Aldehydammoniak in Alkohol erhältlichen Verbindung $C_{11}H_{15}N_3S$ (Syst. No. 3796 bei Aldehydammoniak) mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 9, 570; vgl. DIXON, *Soc.* 53, 416; 61, 518). — Tafeln (aus wäßr. Alkohol). F: 169—170° (M.), 170—171° (DI., HA.), 171° (HU.), 173° (SCH.). Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther (M.). In 2 Mol.-Gew. verd. Alkali löslich; wird von konz. Alkali in Phenylthioharnstoff und Alkaliacetat gespalten; löst in alkoh. Lösung HgO nicht (HU.). — $C_9H_{10}ON_2S + HBr$. *B.* Entsteht beim Lösen von N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff in Bromwasserstoffsäure (Kp: 126°) (M.). Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

N-Phenyl-N'-propionyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Propionylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) und Anilin in Benzol (DIXON, *Soc.* 89, 856). — Prismen (aus Alkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in heißem Benzol, sehr leicht in Chloroform. Löslich in verd. Kalilauge, dabei in Propionsäure und Phenylthioharnstoff zerfallend.

N-Anilinothioformyl-butyramidin $C_{11}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem Butyramidin (Bd. II, S. 276) in absol. Alkohol mit Phenylsenföl und Kalilauge (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 125). — Krystalle (aus CS_2). F: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin.

N-Phenyl-N'-isobutyryl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Anilin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 89, 862). — Prismen (aus Alkohol). F: 128,5—129,5°. Leicht löslich in Chloroform und Äther.

N-Anilinothioformyl-isobutyramidin $C_{11}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem Isobutyramidin in absol. Alkohol mit Phenylsenföl und Kalilauge (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 128). — Schüppchen (aus Äther + Ligroin). F: 104°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Äther, CS_2.

N-Phenyl-N'-isovaleryl-thioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Anilin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 87, 1041). — Prismen (aus Alkohol). F: 98—99° (korr.). Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2

und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Wird durch Kochen mit verd. Natronlauge in Isovaleriansäure und Phenylthioharnstoff zerlegt.

N-Phenyl-N'-caproyl-thioharnstoff $C_{13}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Caproylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Anilin in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 809). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°. Ziemlich löslich in heißem Petroläther, kaltem Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in Äther, heißem Alkohol. — Beim Auflösen in heißem verd. kaustischem Alkali wird die Caproylgruppe abgespalten und Phenylthioharnstoff gebildet.

N-Anilinothioformyl-önanthamidin $C_{14}H_{21}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Stehen von salzsaurem Önanthamidin (Bd. II, S. 341) mit Phenylsenföl und 1 Mol.-Gew. Natronlauge (PINNER, *B.* **28**, 476). — Prismen (aus Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, kaum löslich in Ligroin.

N-Phenyl-N'-palmitoyl-thioharnstoff $C_{23}H_{38}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Palmitoylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Anilin in Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 1595). Beim Erhitzen des N-Phenyl-N-palmitoyl-thioharnstoffs (S. 435) (D., TAYLOR, *Soc.* **91**, 924). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 62—63°; leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol (D.).

N-Phenyl-N'-stearoyl-thioharnstoff $C_{25}H_{42}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 7,5 g Stearoylchlorid mit trocknem Bleithiocyanat und Toluol auf dem Wasserbade, erhitzt die filtrierte Toluollösung zum Sieden und versetzt mit 2,9 g Anilin (HAWTHORNE, *Soc.* **89**, 560). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und heißem Alkohol. — Wird von Silbernitrat schon in der Kälte, von alkalischer Bleitartratlösung erst beim Kochen entschwefelt.

N-Anilinothioformyl-[α-campholensäureamidin] $C_{17}H_{23}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_4(CH_3)_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Amidins der rechtsdrehenden α-Campholensäure (Bd. IX, S. 72), schwach überschüssigem Kaliumcarbonat, Phenylsenföl und Alkohol (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 201). — Blättchen (aus Alkohol). F: 119°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{14}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylthiocarbimid (Bd. IX, S. 222) und Anilin (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 321). Entsteht auch beim Erhitzen des polymeren Benzoylthiocarbimids (Bd. IX, S. 223) mit überschüssigem Anilin auf 100° (M.). Aus N-[Benzoyl-thiocarbaminyl]-benziminoisobutyläther (Bd. IX, S. 274) und Anilin (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 375; WH., *Am. Soc.* **23**, 224, 227). — Nadeln. F: 145—146° (WH., S.), 148—149° (M.). Löslich in 25 Tln. siedendem absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser (M.).

x-Nitro-[N-phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff] $C_{14}H_{11}O_3N_3S = C_{14}H_{11}ON_2S \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff mit überschüssiger starker Salpetersäure (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 322). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung gegen 230°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. Löslich in 200 Tln. siedender Essigsäure.

N-Anilinothioformyl-benzamidin $C_{14}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem Benzamidin (Bd. IX, S. 280), Natronlauge und Phenylsenföl (PINNER, *B.* **22**, 1609). — Prismen (aus Alkohol). F: 125°.

N-Phenyl-N'-anilinothioformyl-benzamidin $C_{20}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzamidin (S. 264) und Phenylsenföl (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 225). — Nadeln (aus Benzol). F: 138°.

Benzoesäure-[ω-phenyl-thioureid]-oxim $C_{14}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) und Phenylsenföl (KRÜGER, *B.* **18**, 1060). — Blättchen. F: 172° (KOCH, *B.* **24**, 394). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (KRÜGER). Beim Kochen mit Phenylsenföl entsteht 5-Phenylimino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol-dihydrid $C_6H_5 \cdot C{<}^{N-S}_{NH}{>}C:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4548) (KOCH).

N-Anilinothioformyl-3-nitro-benzamidin $C_{14}H_{12}O_2N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Stehen der Lösung von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (Bd. IX, S. 386) mit Phenylsenföl und Natronlauge (PINNER, *B.* **28**, 484). — Tieforangefarbene Nädelchen (aus Alkohol). F: 169—170°.

N-Anilinothioformyl-benziminomethyläther $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benziminomethyläther (Bd. IX, S. 270) und Phenylsenföl (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 371). — Tafeln. F: 132°. — Gibt mit HCl N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff.

N-Anilinothioformyl-benziminoäthyläther $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 271) und Phenylsenföl (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 372). — Tafeln. F: 119° (WH., S.). — Reagiert mit aromatischen Aminen $R\cdot NH_2$ unter Bildung von Thioharnstoffen der Form $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot R$ (WH., *Am. Soc.* **23**, 225).

N-Anilinothioformyl-benziminoisobutyläther $C_{18}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benziminoisobutyläther und Phenylsenföl (WH., S., *Am. Soc.* **22**, 373). — Tafeln. F: 125°.

N-Phenyl-N'-phenacetyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen einer Benzollösung von (nicht isoliertem) Phenacetylthiocarbimid (dargestellt aus Phenacetylchlorid und Bleirhodanid in Gegenwart von Benzol) mit einer alkoh. Anilinlösung (DIXON, *Soc.* **69**, 866). Aus N-Phenyl-N-phenacetyl-thioharnstoff beim Erhitzen auf 110° (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 925). — Prismen (aus Alkohol). F: 109—110° (korr.); sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol (D.).

p-Toluylsäure-[ω-phenyl-thioureid]-oxim $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus p-Tolamidoxim (Bd. IX, S. 492) mit Phenylsenföl (SCHUBART, *B.* **22**, 2435). — Nadeln (aus Wasser). F: 190°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und Benzol.

asymm.-m-Xylylsäure-[ω-phenyl-thioureid]-oxim $C_{16}H_{17}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus asymm. m-Xylylsäureamidoxim (Bd. IX, S. 533) und Phenylsenföl (OPPENHEIMER, *B.* **22**, 2448). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 150°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, kaum löslich in Alkalien.

N-Phenyl-N'-cinnamoyl-thioharnstoff $C_{16}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem (nicht isolierten) Cinnamoylthiocarbimid (erhalten aus Zimtsäurechlorid und Bleirhodanid) und Anilin in Benzol (DIXON, *Soc.* **67**, 1046). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (korr.). Schwer löslich in Alkohol.

Oxalsäure-anilid-[ω-phenyl-thioureid], N-Phenyl-N'-anilinothioformyl-oxamid $C_{15}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-thiocarbonyl-oxamid (S. 285) und Anilin (DIXON, *Soc.* **75**, 410). — Citronengelbe Nadeln. F: 172—173° (korr.). Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Aceton, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Bernsteinsäure-bis-[ω-phenyl-thioureid], Succinyl-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] $C_{18}H_{18}O_2N_4S_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Vermischen der Benzollösungen von rohem Succinylbisthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Anilin in Benzol (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 566). — Nadeln (aus Aceton). F: 210—210,5° (korr.) (Aufschäumen). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Chloroform, leichter in kochendem Aceton. — Wird durch Erwärmen mit verd. Natronlauge in Bernsteinsäure und Phenylthioharnstoff zerlegt.

Phthalsäure-bis-[ω-phenyl-thioureid], Phthalyl-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] $C_{22}H_{18}O_2N_4S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* Man erwärmt Phthalylchlorid mit trocknem Bleirhodanid in Gegenwart von Benzol, filtriert und versetzt die benzolische Lösung mit Anilin (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 573, 574). — Nadeln (aus Essigsäure). Erweicht bei 208° und schmilzt bei 210—211°. Mäßig löslich in heißem Alkohol.

N-Phenyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-Phenyl-thioharnstoff-N'-carbonsäuremethylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-methylester $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Anilin (DORAN, *Soc.* **76**, 908). Aus N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff durch Erhitzen mit Chlorameisensäuremethylester (D., *Soc.* **79**, 913). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Benzol, Wasser. — Wird in alkoh. Lösung durch $AgNO_3$ oder alkal. Bleitartratlösung leicht entschwefelt.

N-Phenyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N-Phenyl-thioharnstoff-N'-carbonsäureäthylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylthiocarbimid und Natriumcarbamidsäureäthylester (Bd. III, S. 22) in absol. Äther (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 455). Aus Carbäthoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Anilin in Benzol (DORAN, *Soc.* **69**, 326). Beim Erwärmen von N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (S. 400) mit Chlorameisensäureäthylester (SEIDEL, *J. pr.* [2] **32**, 274). — Platten oder Tafeln (aus Alkohol). F: 127° (S.), 130° (D.; R., P.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (D.). — Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° entsteht Phenylthioharnstoff (S.).

N-Phenyl-thioharnstoff-N′-carbonsäureisoamylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-isoamylester $C_{13}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Man läßt gut getrocknetes Kaliumrhodanid mit Chlorameisensäureisoamylester in trocknem Benzol 3 Monate unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen, filtriert und versetzt das Filtrat mit Anilin (DORAN, *Soc.* **79**, 913). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97—98°.

N-Phenyl-thioharnstoff-N′-carbonsäurephenylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Senfölameisensäure-phenylester (Bd. VI, S. 160) und Anilin (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 343; DIXON, *Soc.* **89**, 898). — F: 148—149° (Do., Di.).

N-Phenyl-thioharnstoff-N′-carbonsäure-o-tolylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-o-tolylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Senfölameisensäure-o-tolylester (Bd. VI, S. 356) und Anilin in Benzol (DIXON, *Soc.* **89**, 900). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156° (korr.). Unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-thioharnstoff-N′-carbonsäure-p-tolylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-p-tolylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Senfölameisensäure-p-tolylester (Bd. VI, S. 398) und Anilin in Benzol (D., *Soc.* **89**, 902). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 157—158° (korr.) unter Schäumen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

N-Phenyl-thioharnstoff-N′-carbonsäurebenzylester, ω-Phenyl-thioallophansäure-benzylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Senfölameisensäure-benzylester (Bd. VI, S. 437) und Anilin in Benzol (D., *Soc.* **89**, 903). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (korr.).

Carbonyl-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] $C_{15}H_{14}ON_4S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH)_2CO$. B. Man erhitzt Natriumrhodanid mit einer Lösung von Phosgen in Toluol im Autoklaven auf 100°, filtriert und fügt zu dem klaren Filtrat schnell Anilin im Überschuß (D., *Soc.* **83**, 86, 90). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 165—166° (korr.) unter Gasentwicklung. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroin, schwer löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol. — Die alkoh. Lösung wird durch ammoniakalisches Silbernitrat leicht entschwefelt. Alkal. Bleitartrat liefert eine carminrote, sich bald schwärzende Fällung. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

a-Phenyl-c-thiocarbonyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_8H_7ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot N:CS$. B. Man erhitzt Natriumrhodanid mit einer Lösung von Phosgen in Toluol im Autoklaven auf 100°, filtriert und läßt zu dem klaren Filtrat eine Lösung von Anilin in Benzol tropfen (D., *Soc.* **83**, 86, 89). — Gelbe Platten (aus Alkohol). Schmilzt bei 172°, wird fest und schmilzt abermals bei 222—223° (korr.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich in Eisessig, heißem Alkohol. Ziemlich löslich in Kalilauge. Die alkoh. Lösung gibt mit $AgNO_3$ eine gelbliche, beim Kochen mit NH_3 sich schwärzende Fällung. Die alkal. Lösung wird auf Zusatz eines Bleisalzes leicht entschwefelt. Wird durch siedendes Wasser unter Bildung von CO_2, Rhodanwasserstoff und Phenylthioharnstoff zersetzt.

O-Methyl-N-anilinothioformyl-isoharnstoff $C_9H_{11}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3):NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf O-Methylisoharnstoff (Bd. III, S. 73) (BRUCE, *Am. Soc.* **28**, 451). — Rautenförmige Platten (aus Benzol). F: 131°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Chloroform. Gibt bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff und Erwärmen auf 75—90° Methylchlorid und Phenylthiobiuret.

N-Phenyl-N′-cyan-thioharnstoff $C_8H_7N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CN$. B. Die Natriumverbindung entsteht beim Vermischen einer alkoh. Lösung von Natriumcyanamid mit Phenylsenföl (WUNDERLICH, *B.* **19**, 450). Die Kaliumverbindung entsteht bei der Einw. von Kalilauge auf Phenylthiuret

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N:C—S—S \\ \quad HN———C:NH \end{array}$$

(Syst. No. 4445) (HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 277, 296). Die Natriumverbindung liefert mit Säuren in wäßr. Lösung den freien N-Phenyl-N′-cyan-thioharnstoff (WUN.). — Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder in Gegenwart freier Säure in Cyanamid und Phenylsenföl (WUN.). — $NaC_8H_6N_3S$. Krystalle (WUN.).

Anilinothioformyl-guanidin, N-Phenyl-N′-guanyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von 2 Tln. Guanidincarbonat mit 3 Tln. Phenylsenföl auf 100° (BAMBERGER, *B.* **13**, 1581) unter Zusatz von absol. Alkohol (B., *B.* **14**, 2638; vgl. B., *B.* **15**, 2165). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Guanidinrhodanid und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 42). — *Darst.* Durch Zufügen der berechneten Menge Phenylsenföl zu einer alkoh. Lösung von Guanidin (CRAMER, *B.* **34**, 2602). —

Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *B.* 13, 1581; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4. 265). F: 175—176°; in Alkohol leicht löslich mit alkalischer Reaktion (B., *B.* 13, 1581). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam in CO_2, H_2S, Anilin, Guanidin und Phenylsenföl (B., *B.* 14, 2639). Beim Kochen mit Wasser und Guanidincarbonat tritt rasch Spaltung in CO_2, H_2S, Thiocarbanilid und wenig NH_3 ein (B., *B.* 14, 2639). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, H_2S, Anilin und wahrscheinlich Guanidin (B., *B.* 13, 1582). Wird durch Quecksilbersalze und Silbersalze leicht entschwefelt und in N-Phenyl-N'-guanyl-guanidin (S. 370) übergeführt; bei Gegenwart von Anilin entsteht hierbei N.N'-Diphenyl-N''-guanylguanidin (S. 371) (B., *B.* 13, 1582). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2040) (v. WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] 74, 231). — $C_8H_{10}N_4S + HCl$. Nadeln. In Alkohol löslicher als in Wasser (B., *B.* 13, 1581). — Sulfat. Blättchen. Zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Abgabe von H_2S (B., *B.* 13, 1582). — Pikrat $C_8H_{10}N_4S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen (B., *B.* 13, 1582).

N-Phenyl-N'-anilinothioformyl-guanidin, N-Phenyl-N'-[phenyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylthiuret $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:C\text{—}S\text{—}S \\ HN\text{———}C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) und 2 Mol.-Gew. Anilin in siedender alkoh. Lösung (FROMM, VETTER, *A.* 356, 180). Aus salzsaurem Methylphenylthiuret $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C\text{—}S\text{—}S \\ N\text{———}C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4461) oder salzsaurem Äthylphenylthiuret (Syst. No. 4461) und 2 Mol.-Gew. Anilin in siedender alkoh. Lösung (FR., BAUMHAUER, *A.* 361, 321). — Blättchen (aus Alkohol). F: 197° (FR., V.). — Gibt in Alkohol mit Benzylchlorid und Natronlauge N-Phenyl-S-benzyl-N'-[phenyl-guanyl]-isothioharnstoff (S. 410) (FR., V.). — $C_{14}H_{14}N_4S + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 179° (FR., V.).

Acetylderivat $C_{16}H_{16}ON_4S = C_{14}H_{13}N_4S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-[phenyl-guanyl]-thioharnstoff (s. o.) und Essigsäureanhydrid (FROMM, VETTER, *A.* 356, 186). — Krystalle (aus Eisessig). F: 240°. Unlöslich in Alkohol.

Verbindung $C_{14}H_{14}N_4S$. *B.* Aus dem Acetylderivat des N-Phenyl-N'-[phenylguanyl]-thioharnstoffs (s. o.) bei kurzem Kochen mit Alkali in alkoh. Lösung (FR., V., *A.* 356, 187). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°.

N-Phenyl-thioharnstoff-N'-[thiocarbonsäure-S-methylester] $C_9H_{10}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus S-Methyl-N^a.N^c-diphenyl-isodithiobiuret $C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (S. 408) beim Erwärmen mit 50%iger Salzsäure (JOHNSON, ELMER, *Am.* 30, 176). — Krystalle (aus Chloroform). F: 157—158°.

N-Phenyl-thioharnstoff-N'-[thiocarbonsäure-S-äthylester] $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von S[1]-Äthyl-N^c-phenyl-N^a-o-tolyl-isodithiobiuret $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1677) mit 50%iger Salzsäure (JOHNSON, CRAMER, *Am.* 30, 181). — Tafeln (aus Alkohol). F: 131—132°.

N-Phenyl-thioharnstoff-N'-[thiocarbonsäure-S-isoamylester] $C_{13}H_{18}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen des Monothiokohlensäure-S-isoamylester-chlorids (Bd. III, S. 134) mit Phenylthioharnstoff (SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 256). — Prismatische Nadeln. F: 102°. Sehr leicht zersetzbar. — Liefert mit Acetylchlorid in sehr geringer Menge ein bei 240° schmelzendes Produkt neben viel Harz.

Dithioallophansäure-anilid, ω-Phenyl-dithiobiuret $C_8H_9N_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus 2 Tln. Anilin mit 1 Tl. Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff) $\begin{matrix} SC\text{—}S\text{—}S \\ HN\text{———}C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) (GLUTZ, *A.* 154, 44) auf dem Wasserbade (FROMM, *A.* 275, 34). Man kocht das Produkt einmal mit 50%igem Alkohol auf und saugt nach dem Erkalten ab; den Filterrückstand trägt man allmählich in kalte 5—10%ige Natronlauge ein und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (FR., *A.* 275, 34). Beim Kochen von N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoff (S. 403) mit Ammoniumsulfid (WUNDERLICH, *B.* 19, 452; HECHT, *B.* 25, 756). — Blättchen. F: 184° (FR., *A.* 275, 34). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in warmem Alkohol, schwerer in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und Petroläther; sehr leicht löslich in Alkalien (HE.). — Wird von Jod, $FeCl_3 + HCl$, Kaliumferricyanid in Ammoniaklösung, $H_2O_2 + HCl$ zu Phenylthiuret $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:C\text{—}S\text{—}S \\ HN\text{———}C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) oxydiert (FR., *A.* 275, 43). Gibt mit CH_3I in Gegenwart von NH_3 S[1]-Methyl-N^a-phenyl-isodithiobiuret (S. 408) (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* 30, 172). Mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge entstehen NaCl, Dibenzylsulfid und N-Phenyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff (S. 409) (FR., *B.* 28, 1304). Aceton erzeugt in Gegenwart von HCl Phenyldithiodimethylketuret $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N\text{—}CS\text{—}NH \\ C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3557) (FR., *A.* 275, 36). Durch

Einw. von Chloraceton entsteht die Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot C - - NH \\ HC\diagdown_S\diagup C:N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder

$\begin{matrix} CH_3\cdot C - N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ HC\diagdown_S\diagup C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4272) (FR., PHILIPPE, *B.* **32**, 846). — $C_8H_9N_3S_2$ + HCl. Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser (GL.). — $C_8H_9N_3S_2 + HNO_3$. Schwer löslich in Wasser (GL.).

x-Acetyl-[ω-phenyl-dithiobiuret] $C_{10}H_{11}ON_3S_2 = C_8H_8N_3S_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Phenyl-dithiobiuret und Essigsäureanhydrid, neben der Diacetylverbindung (s. u.); man krystallisiert aus Alkohol um, worin die Monoacetylverbindung schwerer löslich ist (FROMM, PHILIPPE, *B.* **32**, 847). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

x.x-Diacetyl-[ω-phenyl-dithiobiuret] $C_{12}H_{13}O_2N_3S_2 = C_8H_7N_3S_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln. F: 193° (F., PH., *B.* **32**, 848).

S-Methyl-N-anilinothioformyl-isothioharnstoff, S¹-Methyl-Nᶜ-phenyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_9H_{11}N_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf eine wäßr. Lösung von S-Methyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) bei gewöhnlicher Temperatur (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* **30**, 172). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°.

S-Äthyl-N-anilinothioformyl-isothioharnstoff, S¹-Äthyl-Nᶜ-phenyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{10}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(S\cdot C_2H_5):NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylsenföl und S-Äthyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) (J., B., *Am.* **30**, 173). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 114°.

N-Allyl-N'-phenyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff, N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff-N-carbonsäuremethylester, b-Allyl-a-phenyl-monothioallophansäuremethylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{12}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem salzsauren N-Allyl-N'-phenyl-S-carbomethoxy-isothioharnstoff (S. 411) bei der Einw. von Wasser (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 26). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 82—83°. Unlöslich in Salzsäure. Gibt mit Alkalien Phenylsenföl.

N.N'-Diphenyl-N''-anilinothioformyl-guanidin, N-Phenyl-N'-[diphenylguanyl]-thioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. RATHKE, *B.* **20**, 1072; R., OPPENHEIM, *B.* **23**, 1669. — *B.* Bei einigem Stehen von Phenylsenföl mit N.N'-Diphenyl-guanidin (S. 369) und etwas Benzol in der Kälte (R., *B.* **12**, 774). — Krystalle. F: 150°; schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ (R., *B.*, **12**, 774). — Gibt beim Schmelzen Thiocarbanilid (S. 394), Triphenyl-thioammelin (Formel I) (Syst. No. 3889) und schwefelfreie Basen, die beim Stehen ihrer Lösung in Alkohol oder verd. Salz-

I. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N\diagup CS \diagdown NH \\ C_6H_5\cdot N:C\diagdown_{NH}\diagup C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\diagup C \diagdown NH \\ C_6H_5\cdot N:C\diagdown_{NH}\diagup C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

säure Tetraphenyl-isomelamin (Formel II) (Syst. No. 3889) abscheiden (R., *B.* **12**, 775; **20**, 1065). Wird von HgO in Triphenyldicarbimid $C_6H_5\cdot N:C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH \diagdown}{\diagdown N(C_6H_5) \diagup}C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) umgewandelt; mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entsteht daneben Triphenylbiguanid (S. 371) (R., O., *B.* **23**, 1670). — Das salzsaure Salz krystallisiert, gibt aber schon an Wasser Säure ab (R., *B.* **12**, 774).

ω-Phenyl-thioureidoessigsäure, Anilinothioformyl-glycin, ω-Phenyl-thiohydantoinsäure $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure $C_6H_5\cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CS\cdot NH}{\diagdown CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 3587) entsteht beim Zusammenschmelzen von Glycin mit Phenylsenföl; durch Behandeln des Anhydrides mit alkoh. Kali erhält man das Kaliumsalz der Phenylthiohydantoinsäure, aus dem Mineralsäuren die freie Säure als ein Öl abscheiden, das sehr bald in das Anhydrid übergeht (ASCHAN, *B.* 17, 424). — $KC_9H_9O_2N_2S$.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und Phenylsenföl in Äther (E. FISCHER, *B.* **34**, 439). — Rhombenähnliche Tafeln (aus Äther). F: 85°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich in heißem Wasser. Löst sich in verd. Alkalien; die alkal. Lösung färbt sich bald rot, Säuren fällen aus ihr einen krystallinischen Niederschlag.

N-Äthyl-N-anilinothioformyl-glycin-nitril, N-Cyanmethyl-N-äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{13}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Äthylaminoacetonitril (Bd. IV, S. 349) und Phenylsenföl in Chloroform-Lösung unter guter Kühlung (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4092). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 184—185°.

Phenoxyessigsäure-[ω-phenyl-thioureid], N-Phenyl-N'-phenoxyacetyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyacetylthiocarbimid (Bd. VI, S. 162) und Anilin (DIXON, *Soc.* **89**, 908). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112—113° (korr.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

α-[ω-Phenyl-thioureido]-propionsäure, Anilinothioformyl-alanin $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure $C_6H_5\cdot N\langle{CS\cdot NH \atop CO\cdot CH\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3587) entsteht beim Schmelzen von Alanin mit Phenylsenföl; es wird durch Kochen mit alkoh. Kali in das Kaliumsalz der Säure übergeführt (ASCHAN, *B.* **16**, 1544; **17**, 421). Das Kaliumsalz entsteht aus Alanin, gelöst in 1 Mol.-Gew. konz. Kalilauge, und 1 Mol.-Gew. alkoh. Phenylsenföl (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3280). — Die freie Säure ist ölig, sie zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Anhydrid (A., *B.* **17**, 421). — $KC_{10}H_{11}O_2N_2S$. Nadeln (A., *B.* **17**, 421).

Anilinothioformyl-alanin-nitril, N-[α-Cyan-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{11}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dl-Alanin-nitril (Bd. IV, S. 391) und Phenylsenföl in Gegenwart von Äther (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1195). — Krystalle. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure und Alkohol das Methylphenylthiohydantoin $C_6H_5\cdot N\langle{CS\cdot NH \atop CO\cdot CH\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3587).

Salicylsäure-[ω-phenyl-thioureid], N-Phenyl-N'-salicoyl-thioharnstoff $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicoylthiocarbimid (Bd. X, S. 92) und Anilin (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 324). — F: 191—192°. Ganz unlöslich in Wasser.

Anissäure-[ω-phenyl-thioureid], N-Phenyl-N'-anisoyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoylthiocarbimid — bereitet aus Anisoylchlorid und Bleirhodanid — in Benzol und Anilin (DIXON, *Soc.* **75**, 386). — Prismen. F: 125,5° bis 126° (korr.). Leicht löslich in kochendem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

N-Anilinothioformyl-d-glykosaminsäure $C_{13}H_{18}O_6N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Glykosaminsäure (Bd. IV, S. 522) und Phenylsenföl in Acetonlösung bei Gegenwart von Alkali (NEUBERG, *B.* **35**, 4013). — Krystalle. F: 178—180°. Schwer löslich.

β-[Anilinothioformylimino]-buttersäure-nitril bezw. **β-[ω-Phenyl-thioureido]-crotonsäure-nitril** $C_{11}H_{11}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus 0,82 g Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und 1,35 g Phenylsenföl bei 140—150° (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 68). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°.

β-[Anilinothioformylimino]-hydrozimtsäure-nitril bezw. **β-[ω-Phenyl-thioureido]-zimtsäure-nitril** $C_{16}H_{13}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CN$. *B.* Aus 1,44 g „Benzoacetodinitril" (Bd. X, S. 681) und 1,35 g Phenylsenföl bei 150° (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 68). — Citronengelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert in alkoh. Ammoniak mit Bleioxyd im geschlossenen Rohr bei 140—150° β-[(Phenyl-guanyl)-imino]-hydrozimtsäure-nitril (S. 371), in Eisessig mit salpetriger Säure β-[Phenylnitrosaminothioformyl-imino]-hydrozimtsäure-nitril $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CS\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ (Syst. No. 1666).

N-[β-Diäthylamino-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{21}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N.N-Diäthyl-äthylendiamin (Bd. IV, S. 251) und 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl (RISTENPART, *B.* **29**, 2527). — Blättchen (aus Alkohol). F: 86°.

Äthylen-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] $C_{16}H_{18}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Phenylsenföl in eine alkoh. Lösung von Äthylendiamin (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 234). — Schuppen. F: 193°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Eisessig. — Spaltet beim Schmelzen Thiocarbanilid ab.

Trimethylen-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] $C_{17}H_{20}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 g Trimethylendiamin, 3,65 g Phenylsenföl und 15 ccm Alkohol (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 236). — Scheidet sich aus der alkoh. Lösung erst in mutterlaugehaltigen Warzen ab, die bei 60° schmelzen; diese gehen beim Zerreiben in

Blättchen über, die bei 73° sintern und bei 115° schmelzen. Zersetzt sich nicht beim Schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Enneamethylen-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] $C_{23}H_{32}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Phenylsenföl auf die äther. Lösung von Enneamethylendiamin (Bd. IV, S. 272) (Ssolonina, Ж. **29**, 413; *C.* **1897** II, 849). — Blättchen (aus Alkohol). F: 104,5°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in kaltem, löslich in warmem Alkohol.

β.ε-Bis-[methyl-anilinothioformyl-amino]-γ-hexylen $C_{22}H_{28}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.ε-Bis-methylamino-γ-hexylen (Bd. IV, S. 274) und Phenylsenföl (Duden, Lemme, *B.* **35**, 1341). — Prismen. F: 196°; schwer löslich in Alkohol, Äther.

Verbindung $C_9H_7N_4S_3P = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot P(NCS)_2$ (?). *B.* Man behandelt die aus PCl_3 und Ammoniumrhodanid in Benzol entstehende Verbindung $C_3N_3S_3P$ (Phosphortrirhodanid oder Phosphortristhiocarbimid, Bd. III, S. 172) mit heißem Wasser und läßt auf den hierbei unangegriffen zurückbleibenden Anteil des Reaktionsproduktes, der noch die ursprüngliche Zusammensetzung $C_3N_3S_3P$ besitzt, 1 Mol.-Gew. Anilin in Benzol einwirken (Dixon, *Soc.* **85**, 358). — Pulver. F: 116—117°. — Wird durch kaltes Wasser kaum angegriffen; beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Zersetzung in Phenylthioharnstoff, Rhodanwasserstoffsäure und phosphorige Säure, daneben entsteht etwas H_2S. — Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Anilin zu der Verbindung $C_{21}H_{21}N_6S_3P$ (s. den folgenden Artikel).

Verbindung $C_{21}H_{21}N_6S_3P$. *B.* Man behandelt die aus PCl_3 und Ammoniumrhodanid in Benzol entstehende Verbindung $C_3N_3S_3P$ (Phosphortrirhodanid oder Phosphortristhiocarbimid (Bd. III, S. 172) mit 3 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (Dixon, *Soc.* **85**, 355). Aus der Verbindung $C_9H_7N_4S_3P$ (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (Dixon, *Soc.* **85**, 360). — Amorph. F: ca. 67—69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser phosphorige Säure, Rhodanwasserstoffsäure, Anilin, Phenylthioharnstoff und etwas H_2S.

Verbindung $C_{15}H_{14}ON_5S_3P = (C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH)_2PO\cdot N:CS$ (?). *B.* Man läßt die aus $POCl_3$ und Kalium-, Ammonium- oder Bleirhodanid in Benzol entstehende Verbindung $C_3ON_3S_3P$ (Phosphoryltrirhodanid oder Phosphoryltristhiocarbimid, Bd. III, S. 172) in Benzollösung in 2 Mol.-Gew. Anilin eintropfen (Dixon, Taylor, *Soc.* **93**, 2160). — Gelblichweiß. F: 114,5—115,5°. — Gibt bei der Zersetzung mit Wasser Phenylthioharnstoff, Anilin, Phosphorsäure und Rhodanwasserstoffsäure.

Verbindung $C_9H_7ON_4S_3P = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot PO(N:CS)_2$ (?). *B.* Man behandelt die aus $POCl_3$ und Kalium-, Ammonium- oder Bleirhodanid in Benzol entstehende Verbindung $C_3ON_3S_3P$ (Phosphoryltrirhodanid oder Phosphoryltristhiocarbimid, Bd. III, S. 172) mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (Dixon, *Soc.* **85**, 366; Dixon, Taylor, *Soc.* **93**, 2158). — Pulver. Erweicht bei 119°; schmilzt bei 120—121° (D.), 121,5° (D., T.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser (D.) oder bei der Einw. von verd. Alkalien (D., T.) in Phenylthioharnstoff, Rhodanwasserstoffsäure und Phosphorsäure. Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Anilin zu $C_{21}H_{21}ON_6S_3P$ (s. u.) (S.).

Verbindung $C_{21}H_{21}ON_6S_3P$. *B.* Aus der aus $POCl_3$ und Kalium-, Ammonium- oder Bleirhodanid in Benzol erhaltenen Verbindung $C_3ON_3S_3P$ (Phosphoryltrirhodanid oder Phosphoryltristhiocarbimid, Bd. III, S. 172) und 3 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (Dixon, *Soc.* **79**, 548; **85**, 364). Aus der Verbindung $C_9H_7ON_4S_3P$ (s. o.) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (Dixon, *Soc.* **85**, 366). — Gelbes Pulver. Wird bei 89° durchsichtig, und schäumt bei 95—97° auf (D., *Soc.* **85**, 364). — Gibt beim Kochen mit Wasser Anilin, Rhodanwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Phenylthioharnstoff und etwas H_2S (D., *Soc.* **85**, 364).

S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):NH$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Phenylthioharnstoff mit 1 Mol.-Gew. CH_3I und etwas Alkohol; zur Isolierung der freien Base mischt man die wäßr. Lösung des Hydrojodids mit Natriumcarbonatlösung und schüttelt sofort mit Äther aus (Bertram, *B.* **25**, 49). Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen von Phenylthioharnstoff mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Benzol; man behandelt das Hydrochlorid in wäßr. Lösung mit Alkalilauge (Dixon, *Soc.* **83**, 554). — Krystalle (aus Äther + etwas Alkohol). Monoklin prismatisch (Fock, *B.* **25**, 50; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 260). F: 71° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin (B.). — Bei der trocknen Destillation entsteht hauptsächlich Anilin neben Methylmercaptan (B.). Bromwasser erzeugt 2.4.6-Tribrom-anilin

(Syst. No. 1670), 2.4-Dibrom- und 2.4.6-Tribrom-phenylharnstoff (Syst. No. 1670) und Methansulfonsäure (B.). Verdünnte Schwefelsäure erzeugt bei 160° Thiocarbanilsäure-S-methylester (S. 386) (B.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. CH_3I das Hydrojodid des S.N-Dimethyl-N-phenyl-isothioharnstoffs (S. 421) (B.). — $C_8H_{10}N_2S + HI$. Nadeln. F: 147° (B.). — $2C_8H_{10}N_2S + H_2SO_4$. F: 171° (B.). — $C_8H_{10}N_2S + H_2SO_4$. F: 171° (B.). — Nitrat. F: 113° (B.). — Acetat. F: 115° (B.). — Pikrat. F: 175° (B.). — $2C_8H_{10}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbiger Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 184° (B.).

S-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-[acetyl-imid] (Bd. III, S. 220) und Anilin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 412). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82—83° (WH., J.). — $C_{10}H_{12}ON_2S + HI$. *B.* Aus S-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isothioharnstoff und HI in äther. Lösung (WH., *Am.* **27**, 278). Schmilzt bei 116° unter Schäumen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Wird beim Kochen der alkoh. Lösung zersetzt. Geht mit verd. Alkalien wieder in S-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isothioharnstoff über.

S-Methyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäuredimethylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und Anilin beim Erwärmen (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 293). Aus S-Methyl-N-phenyl-N-benzoyl-isothioharnstoff (S. 437) durch Stehenlassen in Alkohol (WH., *Am.* **27**, 279). — Platten oder Tafeln (aus Alkohol). F: 104—105° (WH., M.). Leicht löslich in Alkali; wird aus der Lösung durch CO_2 unverändert gefällt (WH.).

S-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_9H_9N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719; HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 278. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoffs (S. 403) und CH_3I (HECHT, *B.* **23**, 1664). — Krystallkörner (aus Alkohol + Aceton). F: 186° (Zers.) (HE.), 187° (HA., WO., *A.* **331**, 296). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Methylalkohol, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in warmem Eisessig, unlöslich in Äther, CS_2, Ligroin und Benzol (HE.). — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° entsteht Methylmercaptan, aber kein Methylamin (HA., WO., *A.* **331**, 296). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 95° Methylmercaptan und Phenylcyanguanidin (WH., J.). — $NH_4C_9H_8N_3S$. Nadeln. F: 142—143° (WH., J.).

S-Methyl-N-phenyl-N'-aminothioformyl-isothioharnstoff, S¹-Methyl-N³-phenyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_9H_{11}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von CH_3I auf ω-Phenyl-dithiobiuret (S. 404) in Gegenwart von NH_3 (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* **30**, 172). — Prismen (aus Alkohol). F: 122°.

S-Methyl-N-phenyl-N'-anilinothioformyl-isothioharnstoff, S-Methyl-N³.N⁵-diphenyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{15}H_{15}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff und Phenylsenföl (JOHNSON, ELMER, *Am.* **30**, 176). — Prismen (aus Alkohol). F: 101°. — Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht N-Phenyl-thioharnstoff-N'-[thiocarbonsäure-S-methylester] (S. 404).

S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) : NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Analog dem S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 407) aus Phenylthioharnstoff und Äthyljodid (BERTRAM, *B.* **25**, 55) oder aus Phenylthioharnstoff und Chlorameisensäureäthylester (DIXON, *Soc.* **83**, 552). — Flüssig. — $C_9H_{12}N_2S + HCl$. Sirup (D.). — $C_9H_{12}N_2S + HI$. F: 103° (B.). — Pikrat. F: 196° (B.) — $2C_9H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (B.).

S-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und Anilin (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 293). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°.

S-Äthyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{10}H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719; HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 278). — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoffs (S. 403) und Äthyljodid (HECHT, *B.* **23**, 1664; vgl. WUNDERLICH, *B.* **19**, 451). Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser). F: 119° (WUN.), 119° bis 120° (HA., WOL.).

S-Äthyl-N-phenyl-N'-aminothioformyl-isothioharnstoff, S¹-Äthyl-N³-phenyl-isothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{10}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Vermischen von ω-Phenyl-dithiobiuret mit Alkohol, wäßr. Ammoniak und Äthyljodid (TURSINI, *B.* **17**, 585; vgl. J., *Am.* **30**, 168). — Tafeln (aus Alkohol). F: 109° (T.).

S-Äthyl-N-phenyl-N'-anilinothioformyl-isothioharnstoff, S-Äthyl-$N^a.N^c$-diphenyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{16}H_{17}N_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff und Phenylsenföl (JOHNSON, CRAMER, *Am.* **30**, 181). — Platten (aus Alkohol). F: 91—93°.

S-Propyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dipropylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und Anilin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 415). — Prismen (aus Alkohol). F: 78—79°.

S-Propyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{11}H_{13}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoffs (S. 403) und Propyljodid (HECHT, *B.* **23**, 1665). — Nadeln (aus Wasser). F: 108° (H.).

S-Isobutyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{12}H_{15}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C[S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]:N\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C[S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Man mischt Phenylsenföl mit Natriumcyanamid in Alkohol und erwärmt die dabei erhaltene Natriumverbindung des N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoffs in alkoh. Suspension mit Isobutyljodid auf dem Wasserbade (HECHT, *B.* **25**, 822). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 139°; unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform (H.).

S-Allyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{11}H_{11}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2):N\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot NH\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Allyljodid (HECHT, *B.* **23**, 1665). — Nadeln oder Blättchen. F: 100° (H.).

N-Phenyl-S-benzyl-isothioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):NH$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Phenylthioharnstoff, Benzylchlorid und etwas Alkohol (WERNER, *Soc.* **57**, 295). Das Hydrochlorid entsteht ferner aus Phenylthioharnstoff und Chlorameisensäurebenzylester (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 144). Man zerlegt das Hydrochlorid durch Kalilauge (W.; D., H.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 81—82° (W.), 80° (D., H.). Reichlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (W.). — Entwickelt, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, Benzylmercaptan (W.). Wird beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 170° in NH_3 und Thiocarbanilsäure-S-benzylester (S. 388) zerlegt (W.). Gibt mit Benzoylthiocarbimid (Bd. IX, S. 222) eine Verbindung

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5\cdot N\cdot C(C_6H_5):N \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C{=\!=}N - - - CS \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5\cdot N\cdot CS\cdot N \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C{=}N{-}C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3891) (JOHNSON, ELMER, *Am.* **30**, 178). — $C_{14}H_{14}N_2S + HCl$. Krystallinisch. F: 112°; in allen Verhältnissen löslich in Wasser und Alkohol (W.). — Pikrat $C_{14}H_{14}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 136—137°; unlöslich in kaltem Wasser (W.). — $C_{14}H_{14}N_2S + HCl + HgCl_2$. Prismen. F: 128—129° (W.).

N-Phenyl-S-benzyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{21}H_{18}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dibenzylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und Anilin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 410, 416). Aus N-Phenyl-S-benzyl-isothioharnstoff und Benzoesäureanhydrid (WH., J.). Aus N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff und Benzylchlorid in Gegenwart von Natronlauge oder von alkoh. Natriumäthylat (WH., J.). Aus N-Phenyl-S-benzyl-N-benzoyl-isothioharnstoff (S. 437) durch Erhitzen mit Alkohol (WHEELER, *Am.* **27**, 280). — Prismen (aus Alkohol). F: 116—117° (WH., J.). — Löst sich in überschüssiger kalter Salzsäure (WH.). — Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure eine bei 141—142° schmelzende Verbindung (vielleicht N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-S-benzylester), bei Einw. von alkoh. Ammoniak bildet sich neben Dibenzyldisulfid N-Phenyl-N'-benzoyl-guanidin (S. 370) (WH., J.).

N-Phenyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{15}H_{13}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Phenyl-N'-cyan-thioharnstoffs (S. 403) und Benzylchlorid in Alkohol (HECHT, *B.* **23**, 1665; WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 720; HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 278). Entsteht neben Dibenzylsulfid aus 1 Mol.-Gew. ω-Phenyl-dithiobiuret (S. 404), gelöst in Alkohol, 3 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 4 Mol.-Gew. Natronlauge; man fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (FROMM, *B.* **28**, 1304). — Aus Dithiokohlensäure-dibenzylester-cyanimid (Bd. VI, S. 462) und Anilin auf dem Wasserbad (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* **355**, 201). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 182° (Zers.) (HE.), 182—183° (WH., J.), 185—186° (HA., WO.), 190° (F.; F., v. G.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol,

leichter in Chloroform, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Äther, CS_2, Ligroin (HE.). Leicht löslich in alkoholischer, unlöslich in wäßriger Kalilauge (F.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Anilin und Monothioallophansäure-S-benzylester $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 460) (F.). Gibt mit Phenylhydrazin bei 120° viel 1-Phenyl-urazol-imid-(5)-anil-(3)

I. $\begin{array}{c} HN \text{———} N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N:\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}:NH \end{array}$ II. $\begin{array}{c} HN \text{———} N\cdot C_6H_5 \\ HN:\dot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}:N\cdot C_6H_5 \end{array}$

(Formel I) (Syst. No. 3888) und wenig 1-Phenyl-urazol-imid-(3)-anil-(5) (Formel II) (Syst. No. 3888), bei 180° die beiden Körper im umgekehrten Verhältnis (F., v. G.).

N-Phenyl-S-benzyl-N'-[phenyl-guanyl]-isothioharnstoff $C_{21}H_{20}N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Phenyl-N'-[phenyl-guanyl]-thioharnstoff (S. 404), gelöst in wenig Alkohol, überschüssigem Benzylchlorid und überschüssiger Natronlauge (FROMM, VETTER, *A.* **356**, 181). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

N-Phenyl-S-benzyl-N'-anilinothioformyl-isothioharnstoff, $N^a.N^c$-Diphenyl-S-benzyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{21}H_{19}N_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Phenyl-S-benzyl-isothioharnstoff und Phenylsenföl (JOHNSON, ELMER, *Am.* **30**, 177). — Prismen (aus Alkohol). F: 98—100°. Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-S-m-tolubenzyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff, N-Phenyl-S-m-xylyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{22}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-di-m-tolubenzylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und Anilin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 417). — Prismen. F: 110—111°.

S.S'-Äthylen-bis-phenylisothioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 2 Mol.-Gew. Phenylthioharnstoff und 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid unter Zugabe von etwas Alkohol; man scheidet die freie Base aus dem Hydrobromid mit Natriumcarbonat ab (BERTRAM, *B.* **25**, 59). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 139° unter Abspaltung von Äthylendimercaptan (Bd. I, S. 471). — $C_{16}H_{18}N_4S_2 + 2HCl$. F: 218°. — Hydrobromid. F: 214°. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_4S_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystallinischer Niederschlag. F: 196°. — $C_{16}H_{18}N_4S_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Hellrotbraun. Schmilzt unter Schäumen gegen 150°.

N-Phenyl-S-acetyl-isothioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Zusatz von überschüssigem Acetylchlorid zu einer warmen Lösung von Phenylthioharnstoff in Aceton (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 128). — Das Hydrochlorid zerfällt mit Wasser unter Rückbildung von Phenylthioharnstoff. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen für sich oder mit Alkali N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (S. 400), mit absol. Alkohol und Calciumcarbonat oder Natriumäthylat N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 434). — $C_9H_{10}ON_2S + HCl$. Weiße Prismen. Schmilzt, schnell erhitzt, bei 94° unter Zersetzung. — Pikrat $C_9H_{10}ON_2S + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 187—188°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

N-Phenyl-S-palmitoyl-isothioharnstoff $C_{23}H_{38}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CO\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Palmitinsäurechlorid und Phenylthioharnstoff in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 923). — Beim Versuch, die Base aus dem Hydrochlorid in alkoh. Lösung mit $CaCO_3$ freizumachen, geht diese in N-Phenyl-N-palmitoyl-thioharnstoff (S. 435) über. — $C_{23}H_{38}ON_2S + HCl$. F: 64—65°.

N-Phenyl-S-phenacetyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Phenacetylchlorid und Phenylthioharnstoff in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 924). — Beim Versuch, die freie Base aus dem Hydrochlorid in Alkohol mit $CaCO_3$ zu erhalten, lagert sich diese sofort in N-Phenyl-N-phenacetyl-thioharnstoff (S. 437) um. — $C_{15}H_{14}ON_2S + HCl$. F: 130—131°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Wasser zersetzt.

N-Phenyl-S-carbomethoxy-isothioharnstoff, N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäuremethylester $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Phenylthioharnstoff und Chlorameisensäuremethylester in der Kälte (DIXON, *Soc.* **83**, 558; DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 912). — Das Hydrochlorid liefert bei vorsichtiger Neutralisation die freie Base als ein Öl, das sich sehr schnell zu N-Phenyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff (S. 466) isomerisiert; beim Kochen des Hydrochlorids mit Wasser entsteht ebenfalls N-Phenyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff

(D., T.). — $C_9H_{10}O_2N_2S + HCl$. F: 86—87°. Zerfällt beim Erwärmen unter Bildung von CO_2 und salzsaurem S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 407) (D.; D., T.).

N-Phenyl-S-carbäthoxy-isothioharnstoff, N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 1 Mol.-Gew. fein verteiltem Phenylthioharnstoff und 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (D., T., *Soc.* **91**, 914). — Das Hydrochlorid krystallisiert nicht. Es scheidet die freie Base bei vorsichtiger Neutralisation als Öl ab, das sich sehr schnell zu N-Phenyl-N-carbäthoxy-thioharnstoff (S. 466) isomerisiert. Wird das Hydrochlorid erwärmt, so liefert es CO_2 und salzsauren S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 408). — **Pikrat** $C_{10}H_{12}O_2N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 85—86°. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäurephenylester $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Chlorameisensäurephenylester und Phenylthioharnstoff in Aceton (D., T., *Soc.* **91**, 920). — Die freie Base kann nicht isoliert werden; neutralisiert man das Hydrochlorid in Alkohol mit $CaCO_3$, so entsteht Anilin-N-carbonsäurephenylester-N-thiocarbonsäureamid (b-Phenyl-monothioallophansäure-phenylester) (S. 467). — $C_{14}H_{12}O_2N_2S + HCl$. Weiße Krystalle. F: 115—116° (Zers.). Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäure-o-tolylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Chlorameisensäure-o-tolylester und Phenylthioharnstoff (D., T., *Soc.* **91**, 921). — Die freie Base verwandelt sich sofort in Anilin-N-[carbonsäure-o-tolylester]-N-thiocarbonsäureamid (b-Phenyl-monothioallophansäure-o-tolylester) (S. 467). — $C_{15}H_{14}O_2N_2S + HCl$. Prismen. F: 114° (Zers.).

N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäure-p-tolylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Chlorameisensäure-p-tolylester und Phenylthioharnstoff (D., T., *Soc.* **91**, 921). — Die freie Base lagert sich sofort in Anilin-N-[carbonsäure-p-tolylester]-N-thiocarbonsäureamid (b-Phenyl-monothioallophansäure-p-tolylester) (S. 467) um. — $C_{15}H_{14}O_2N_2S + HCl$. Krystalle. F: 134° (Zers.).

N-Allyl-N'-phenyl-S-carbomethoxy-isothioharnstoff, N-Allyl-N'-phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäuremethylester $C_{12}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 391) und Chlorameisensäuremethylester in Aceton (D., T., *Soc.* **93**, 26). — $C_{12}H_{14}O_2N_2S + HCl$. Prismen. Schmilzt gegen 87° unter CO_2-Abspaltung und Übergang in den salzsauren S-Methyl-N-allyl-N'-phenyl-isothioharnstoff; mit Wasser entsteht N-Allyl-N'-phenyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff (S. 405).

N-Allyl-N'-phenyl-S-carbäthoxy-isothioharnstoff, N-Allyl-N'-phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 391) und Chlorameisensäureäthylester (D., T., *Soc.* **93**, 28). — $C_{13}H_{16}O_2N_2S + HCl$. Weiß, krystallinisch. F: 96° (CO_2-Entw.).

N-Phenyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-Phenyl-pseudothiohydantoinsäure $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der alkoh. Lösungen von Phenylthioharnstoff und chloressigsaurem Ammonium (P. MEYER, *B.* **14**, 1660; vgl. RIZZO, *G.* **28** II, 68). Aus Rhodanessigsäureanilid (S. 485) und kaltem Alkali (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 141). — Nadeln. Schmilzt nach WH., J. gegen 185—190° unter Zersetzung; zersetzt sich nach P. M. beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol; etwas löslich in CS_2; ziemlich leicht löslich in Säuren und Alkalien (P. M.). — Geht mit Wasser bei 150° (R.), ebenso bei kurzem Kochen mit Eisessig oder mit konz. wäßr. Ammoniak (P. M.) in „stabiles Phenyl-pseudothiohydantoin" (F: 178°) $\begin{matrix} H_2C\text{—}S \\ | \\ OC\text{—}NH \end{matrix}\!\!>\!C:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4298) über. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht „Phenylsenföl-glykolid" $C_6H_5 \cdot N\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \cdot S \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (P. M.), sowie infolge einer Nebenreaktion Anilin (LANGLET, *Öf. Sv.* **1895**, 76). Wird durch Benzoylchlorid und Natronlauge zersetzt unter Bildung von Phenyl-benzoyl-cyanamid (R.). Einw. von Anilin: POZZI-ESCOT, *C. r.* **144**, 487.

N-Phenyl-isothioharnstoff-S-β-propionsäure $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen der Verbindung $C_6H_5 \cdot N:C\!\!<\!\!\begin{matrix} NH \cdot CO \\ S\text{—}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + HCl$ (Syst. No. 4298) mit Wasser auf 100° (LANGLET,

Öf. Sv. **1895**, 71). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). F: 125°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

γ) **Kuppelungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und Hydroxylamin.**

N-Anilinothioformyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-phenyl-thioharnstoff, Anilinothioformhydroxamsäure $C_7H_8ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 118. — *B.* Man tröpfelt zu einer stark gekühlten Lösung von 2 Mol.-Gew. $NH_3O + HCl$ und 1,8 Mol.-Gew. NaOH in 4 Tln. Wasser 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl (E. FISCHER, *B.* **22**, 1935; v. D. KALL, *A.* **263**, 261; VOLTMER, *B.* **24**, 378). Nach 1—2 Stdn. schüttelt man das abfiltrierte Produkt mit Ligroin und wäscht es mit wenig Äther (v. D. K.). — Blättchen (aus Aceton + Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 108° (E. F.; v. D. K.). Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Aceton (v. D. K.), fast unlöslich in Chloroform (V.), unlöslich in Ligroin und Benzol (v. D. K.). — Beim Kochen mit verd. Natronlauge (v. D. K.), mit Alkohol oder bei vorsichtigem Schmelzen (V.) entsteht Phenylcyanamid (S. 368).

O-Benzyl-N-anilinothioformyl-hydroxylamin, N'-Benzyloxy-N-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) und Phenylsenföl (VOLTMER, *B.* **24**, 380). — Prismen (aus Alkohol). F: 115°.

N-[γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-N-anilinothioformyl-hydroxylamin, N-Oxy-N-[γ-oxo-α.α-dimethyl-butyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen „Diacetonhydroxylamin" (Bd. IV, S. 541) und Phenylsenföl (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1378). — Krystalle. F: 110—112°. Schwer löslich. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. — Wird von siedender Natronlauge gespalten. Reduziert FEHLINGsche Lösung schon bei gelindem Erwärmen.

δ) **Kuppelungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und Hydrazin usw.**

Anilinothioformyl-hydrazin, 4-Phenyl-thiosemicarbazid $C_7H_9N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer eiskalten alkoholischen Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl, gelöst in Alkohol (PULVERMACHER, *B.* **26**, 2812; **27**, 615; vgl. BUSCH, *B.* **42**, 4600). Durch 4-stdg. Kochen von 10 g Thiocarbanilid mit 5 g 50%iger wäßr. Hydrazinhydratlösung und 50 ccm Alkohol (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1061). — Blättchen oder sechsseitige Säulen (aus Alkohol). F: 140° (Zers.) (P.). Sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren (P., *B.* **27**, 615). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Phenylisocyanid (S. 191) (P., *B.* **27**, 616). Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht 2-Phenylimino-1.3.4-thiodiazol-dihydrid

$$\begin{array}{l}\quad\quad\quad\; NH\text{—}N\\ C_6H_5\cdot N\!:\!\overset{|}{C}\text{—}S\text{—}\overset{||}{C}H\end{array}$$

(Syst. No. 4544) (P., *B.* **27**, 617). Beim Kochen mit Eisessig entsteht 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazol-tetrahydrid

$$\begin{array}{l}\quad\quad\quad\; HN\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\!:\!\overset{|}{C}\text{—}S\text{—}\overset{|}{C}\!:\!N\cdot C_6H_5\end{array}$$

(Syst. No. 4560) (P., *B.* **27**, 616; BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46** [1913], 2241). Acetylchlorid erzeugt 5-Phenylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazol-dihydrid

$$\begin{array}{l}\quad\quad\quad\; NH\text{—}N\\ C_6H_5\cdot N\!:\!\overset{|}{C}\text{—}S\text{—}\overset{||}{C}\cdot CH_3\end{array}$$

(Syst. No. 4544) (P., *B.* **27**, 620). Bei der Kondensation mit Diacetbernsteinsäureester entsteht 1-[ω-Phenylthioureido]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3276) (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **39**, 649). Vereinigt sich mit Phenylisocyanat zum Hydrazin-N-carbonsäureanilid-N'-thiocarbonsäureanilid (S. 414) (BÜ., SAU.).

N-Methyl-N-anilinothioformyl-hydrazin, 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_8H_{11}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* **35**, 974; BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2322; MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3286, 3287. — *B.* Aus Methylhydrazin und Phenylsenföl (v. BRÜNING, *A.* **253**, 11; BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2321). — Säulen (aus Alkohol). F: 143°; ziemlich löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther (v. BR.). — Gibt mit Benzaldehyd (BU., O., W.), in Gegenwart verd. Essigsäure (MI., H.) 2-Methyl-4-phenyl-1-benzal-thiosemicarbazid (S. 413). Beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf etwa 100° entsteht 3-Methyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazol-tetrahydrid [1])

$$\begin{array}{l}\;CH_3\cdot N\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\!:\!\overset{|}{C}\text{—}S\text{—}\overset{|}{C}\!:\!N\cdot C_6H_5\end{array}$$

(Syst. No. 4560) (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2921). —

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von BUSCH; vgl. auch B., HOLZMANN, *B.* **34**, 344; B., LIMPACH, *B.* **44**, 1573.

$C_8H_{11}N_3S + HCl$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Salzsäure; schmilzt gegen 120°, dabei in H_2S und die Hydrochloride von Methylhydrazin und von 3-Methyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazol-tetrahydrid[1]) zerfallend (MA., S.).

N.N'-Dimethyl-N-anilinothioformyl-hydrazin, 1.2-Dimethyl-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf N.N'-Dimethyl-hydrazin (Bd. IV, S. 547) (KNORR, KÖHLER, *B.* 39, 3264). — Prismen (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in heißem Alkohol; unlöslich in Wasser und Äther.

N-Äthyl-N-anilinothioformyl-hydrazin, 2-Äthyl-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ [2]). *B.* Durch Zusammengießen konzentrierter alkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und Äthylhydrazin (Bd. IV, S. 550) (E. FISCHER, *A.* 199, 296). — Nadeln. F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Wird beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Äthylhydrazin und Phenylsenföl gespalten.

N-Dipropylcarbin-N-anilinothioformyl-hydrazin, 2-Dipropylcarbin-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_{14}H_{23}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N[CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2] \cdot NH_2$ [2]). *B.* Aus δ-Hydrazino-heptan (Bd. IV, S. 552) und Phenylsenföl (KISHNER, Ж. 31, 878; *C.* 1900 I, 653). — Nadeln (aus Benzol), Tafeln (aus Alkohol). F: 122°.

N-[Methyl-n-hexyl-carbin]-N-anilinothioformyl-hydrazin, 2-[Methyl-n-hexyl-carbin]-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_{15}H_{25}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N[CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3] \cdot NH_2$ [2]). *B.* Aus [Methyl-n-hexyl-carbin]-hydrazin (Bd. IV, S. 552) und Phenylsenföl (KISHNER, Ж. 31, 881; *C.* 1900 I, 653). — Nadeln (aus Eisessig). F: 116°.

4-Phenyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{14}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 412) und Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (PULVERMACHER, *B.* 27, 616). Aus Benzalhydrazin (Bd. VII, S. 225) und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (CURTIUS, FRANZEN, *B.* 35, 3236). — Nadeln oder Stäbchen (aus Alkohol). F: 189° (C., F.), 191°; unlöslich in Äther und Ligroin (P.).

4-Phenyl-1-[3-nitro-benzal]-thiosemicarbazid, 3-Nitro-benzaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{14}H_{12}O_2N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (PULVERMACHER, *B.* 27, 617). — Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 193—194°. Unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in siedendem Aceton.

2-Methyl-4-phenyl-1-benzal-thiosemicarbazid, Benzaldehyd-[2-methyl-4-phenyl-thiosemicarbazon] $C_{15}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2322), in Gegenwart von verd. Essigsäure (MICHAELIS, HADANCK, *B.* 41, 3287). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 131,5° (M., H.), 132° (B., O., W.). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Äther und Benzol, kaum löslich in Gasolin (B., O., W.). Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in seine Komponenten gespalten (B., O., W.).

4-Phenyl-1-cinnamal-thiosemicarbazid, Zimtaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{16}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid und Zimtaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbade (PULVERMACHER, *B.* 27, 617). — Blättchen (aus Alkohol). F: 175—176°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, siedendem Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

4-Phenyl-2-acetalyl-thiosemicarbazid $C_{13}H_{21}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* 27, 2203. — *B.* Bei allmählichem Versetzen von Hydrazinoacetal (Bd. IV, S. 553) mit Phenylsenföl (E. F., H., *B.* 27, 184). — Tafeln (aus Alkohol). F: 97—98°; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (E. F., H., *B.* 27, 184). — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 4-Äthoxy-2-thion-1-amino-3-phenyl-imidazol-tetrahydrid

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot O \cdot HC—N(C_6H_5) \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad \rangle CS \\ \quad\quad\quad H_2C—N(NH_2) \end{array}$$

(Syst. No. 3635) (E. F., H., *B.* 27, 184, 2204). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in Alkohol und 2-Thion-1-amino-3-phenyl-imidazol-dihydrid

$$\begin{array}{l} HC—N(C_6H_5) \\ \| \quad\quad\quad\quad\quad \rangle CS \\ HC—N(NH_2) \end{array}$$

(Syst. No. 3559); liefert mit salpetriger Säure N-Phenyl-N'-acetalyl-thioharnstoff (S. 399) (E. F., H., *B.* 27, 2205).

4-Phenyl-1-salicylal-thiosemicarbazid, Salicylaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{14}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid und

---

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von BUSCH; vgl. auch B., HOLZMANN, *B.* 34, 344; B., LIMPACH, *B.* 44, 1573.

[2]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von BUSCH.

Salicylaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbade (PULVERMACHER, *B.* 27, 616). Aus Salicylalhydrazin (Bd. VIII, S. 50) und Phenylsenföl in Alkohol (CURTIUS, FRANZEN, *B.* 35, 3237). — Stäbchen, Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 183°; unlöslich in Ligroin (P.).

N-Anilinothioformyl-N'-benzoyl-hydrazin, 4-Phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid $C_{14}H_{13}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Benzhydrazid und Phenylsenföl (MARCKWALD, BOTT, *B.* 29, 2916). — Krystalle. F: 162° (M., BOTT), 166—167° (BUSCH, OPPERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2330). Schwer löslich in kaltem Alkohol (M., BOTT). — Mit Acetylchlorid entsteht 5-Phenylimino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol-dihydrid $\begin{matrix} NH-N \\ C_6H_5\cdot N:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4548), mit Benzoylchlorid 5-Thion-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol-dihydrid $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\!=\!\!=\!N \\ C_6H_5\cdot N\cdot CS\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3876); letzteres entsteht auch beim Erhitzen von 4-Phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid über den Schmelzpunkt (M., BOTT).

N-Anilinoformyl-N'-anilinothioformyl-hydrazin, Hydrazin-N-carbonsäure-anilid-N'-thiocarbonsäureanilid $C_{14}H_{14}ON_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-thiosemicarbazid und Phenylisocyanat in warmem Alkohol (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* 39, 651). — Blättchen (aus Alkohol), Schuppen (aus Eisessig + Wasser). F: 212° bis 213°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in Aceton, Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin; unlöslich in verd. Laugen.

N.N'-Dianilinothioformyl-hydrazin, Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid $C_{14}H_{14}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 6,4 g Hydrazinsulfat mit 13,5 g Phenylsenföl, 5,3 g Na_2CO_3 und verd. Alkohol (FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* 26, 2880). Beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Hydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade (v. WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] 74, 225). — Schuppen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 187° (F., WI.; v. WA., ST.). Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F., WI.). Spaltet beim Erwärmen in alkoh. Lösung H_2S ab unter Bildung von 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazol-tetrahydrid $\begin{matrix} HN\!-\!\!-\!\!-\!NH \\ C_6H_5\cdot N:\overset{|}{C}\!-\!S\!-\!\overset{|}{C}:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4560) (v. WA., ST.; BUSCH, SCHMIDT, *B.* 46 [1913], 2241). Das Hydrochlorid derselben Verbindung entsteht beim Kochen des Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilids mit Phosgen (F., WI.; B., SCH.). Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen Anilin und 5-Phenylimino-2-thion-1.2.4-thiodiazol-tetrahydrid[1] $\begin{matrix} HN\!-\!\!-\!NH \\ C_6H_5\cdot N:\overset{|}{C}\cdot S\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$ (Syst. No. 4560) (F., IMGART, *B.* 28, 955). Gibt mit Anthranilsäure 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-chinazolin-tetrahydrid $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO\cdot N\cdot C_6H_5 \\ NH\cdot \overset{|}{C}S \end{matrix}$ (Syst. No. 3591) (PAWLEWSKI, *B.* 39, 1733).

N''-[ω-Phenyl-thioureido]-N.N'-diphenyl-guanidin bezw. 4-Phenyl-1-[N.N'-diphenyl-guanyl]-thiosemicarbazid $C_{20}H_{19}N_5S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin (S. 384) und Phenylsenföl in wenig Alkohol (BUSCH, BAUER, *B.* 33, 1066). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 137°. Krystallbenzolhaltige Nädelchen (aus Benzol), die gegen 90° schmelzen.

N-Anilinothioformyl-hydrazin-N-essigsäure, 4-Phenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(2) $C_9H_{11}O_2N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hydrazinoessigsäure (Bd. IV, S. 556) und Phenylsenföl in verd. alkoh. Lösung (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* 31, 168). — Nadeln. F: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser. — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 103° in 1-Amino-3-phenyl-2-thiohydantoin $\begin{matrix} SC\cdot N(NH_2)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot N\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) über. Liefert mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 245°. — Kaliumsalz. F: 190°. Äußerst leicht löslich in Wasser.

Thiocarbanilsäureazid $C_7H_6N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N_3$[2]. *B.* Bei allmählichem Eintragen von KNO_2 in eine Lösung von salzsaurem Phenylthiosemicarbazid in sehr verd. Salz-

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BUSCH, SCHMIDT, *B.* 46, 2242.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 44 I, 670.

säure unter Kühlung (FREUND, HEMPEL, *B.* **28**, 77). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 142—145°. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und NH_3. Wandelt sich beim Kochen mit Soda in Phenyl-tetrazolthion $\begin{array}{l}SC\text{———}N\cdot C_6H_5\\ \mid \\ HN\text{—}N{=}N\end{array}$ (Syst. No. 4110) um.

ε) Dithiocarbanilsäure und ihre Derivate.

Phenyl-dithiocarbamidsäure, Dithiocarbanilsäure $C_7H_7NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Stehen von Anilin und CS_2 in Alkohol mit wäßr. Ammoniak oder Ammoniumsulfid (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3022; vgl. HLASIWETZ, KACHLER, *A.* **166**, 142). Das Natriumsalz entsteht aus je 1 Mol.-Gew. Anilin, CS_2 und NaOH (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 1126; *Bl.* [4] **3**, 643). Das saure Kaliumsalz (s. u.) entsteht beim Kochen molekularer Mengen von Kaliumxanthogenat (Bd. III, S. 209) und Anilin mit Alkohol; daneben bildet sich N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, der beim Konzentrieren der Flüssigkeit zunächst auskrystallisiert (RATHKE, *B.* 11, 958). — *Darst.* Zur Darstellung des Ammoniumsalzes bringt man 93 g Anilin, 76 g CS_2 und 300 ccm wäßr. Ammoniak (D: 0,96) zusammen und läßt 12 Stdn. stehen (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 199; vgl. HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 369). — Die freie Säure zerfällt sofort in Thiocarbanilid, H_2S und CS_2 (R.; L., *B.* **24**, 3022). Auch die Salze zersetzen sich leicht. Das Ammoniumsalz zerfällt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° unter Bildung von Ammoniumsulfid, Ammoniumthiocarbonat, CS_2, Thiocarbanilid und etwas Anilin (L.); auch in wäßr. oder alkoh. Lösung zersetzt sich das Salz (L.), indem allmählich Thiocarbanilid entsteht (HE., BAU.). Das Ammoniumsalz liefert in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Bleicarbonat Phenylthioharnstoff und Phenylsenföl, mit 2 Mol.-Gew. Phenylcyanamid (HE., BAU.). Das saure Kaliumsalz zerfällt beim Liegen an der Luft sowie beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Phenylsenföl und Thiocarbanilid (R.). Gibt man zu der wäßr. Lösung des sauren Kaliumsalzes Kupfersulfat, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, der bei vorsichtigem Erhitzen oder allmählich auch in der Kälte gelb wird; erst beim Kochen des Niederschlages mit der Mutterlauge erfolgt, besonders in Gegenwart von überschüssigem Kupfersulfat, Spaltung in Phenylsenföl und Schwefelkupfer (R.). Das Ammoniumsalz liefert mit Bromwasser Thiocarbanilid (FR., BACH.); mit Brom in Ligroin liefert es Phenyl-phenylimino-thion-disulfazolidin $\begin{array}{l}\quad\quad S\text{———}S\\ \quad\quad\mid \quad\quad\quad \mid\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ (Syst. No. 4445) (FR., BACH.). Beim Kochen des Ammoniumsalzes mit α-Brom-propionsäureester entsteht Methyl-phenyl-rhodaninsäure $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N\cdot CS\cdot S\\ \quad\mid \quad\quad \mid\\ OC\text{——}CH\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 4298) (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 179). Das Ammoniumsalz liefert mit Chlorameisensäureester COS, Phenylthioharnstoff, Thiocarbanilid und Phenylsenföl (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 432, 443). Bei der Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Chlorameisensäureester in alkoh. Lösung erhielt ANDREASCH (*M.* **27**, 1219) COS, Salmiak, Phenylsenföl und infolge einer Nebenreaktion Carbanilid.

$NH_4C_7H_6NS_2$. Gelbe Prismen. F: 108° (Zers.) (FR., BACH.). Löslich in 4 Tln. Wasser von 35—40° (HE., BAU.); schwer löslich in Alkohol (L., *B.* **24**, 3022). — $NaC_7H_6NS_2 + 3H_2O$. Farblose Krystalle, die nicht ohne tiefgehende Zersetzung entwässert werden können (DELÉPINE, *C. r.* **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 649). — $KC_7H_6NS_2 + C_7H_7NS_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Krystalle (R.). — $KC_7H_6NS_2$. Nadeln (L., *B.* **24**, 3024). — $Ba(C_7H_6NS_2)_2$. Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser (L., *B.* **24**, 3024). — $Co(C_7H_6NS_2)_3$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Alkohol + Äther) (D., *C. r.* **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 649). — $Ni(C_7H_6NS_2)_2$. Gelbe Blättchen. Löslich in Alkohol und in Kalilauge (L., *B.* **24**, 3024).

Verbindung aus dithiocarbanilsaurem Tetramethylammonium und Thiocarbanilid $C_{24}H_{30}N_4S_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS_2\cdot N(CH_3)_4 + CS(NHC_6H_5)_2$. *B.* Aus einer alkoh. Lösung von Anilin, CS_2 und Tetramethylammoniumhydroxyd (L., *B.* **40**, 2977). Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). Schmelzpunkt gegen 150°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Stehen unter Bildung von Phenylsenföl. Gibt beim Kochen mit Wasser oder bei Einw. von Säuren Thiocarbanilid und Phenylsenföl. Löslich in Alkali unter Abspaltung von Thiocarbanilid.

Dithiocarbanilsäure-methylester, Phenyldithiourethylan $C_8H_9NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus dithiocarbanilsaurem Ammonium und CH_3I (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3025). Beim Erhitzen von S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff (S. 460) mit CS_2 auf 160° (WILL, *B.* **15**, 342). Durch Einleiten von H_2S in die alkoh. Lösung von S.S'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothiuramdisulfid (S. 464) und Erwärmen auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **36**, 2265). — Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88° (W.), 93,5° (L.). — Liefert bei der Oxydation durch $FeCl_3$ in warmer alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 815), sowie bei der Einw. von Jod und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (v. BRAUN,

B. **36**, 2263, 2264) S.S'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothiuramdisulfid. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Methylmercaptan und Anilin (W.). Gibt mit Thalliumoxydullösung einen weißen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird (W.). Liefert in äther. Lösung mit CH_3I in der Kälte allmählich Dithiokohlensäure-dimethylester-anil (S. 464); die Bildung dieser Verbindung erfolgt glatt in alkalisch-alkoholischer Lösung; arbeitet man in alkoh. Lösung, in Abwesenheit von Alkali bei 50—70°, so erfolgt neben der Bildung des Dithiokohlensäure-dimethylester-anils auch Spaltung (D., *Bl.* [3] **27**, 809, 810, 811). Gibt beim Kochen mit Anilin Thiocarbanilid (W.) und Methylmercaptan (D., *C. r.* **134**, 1223; *Bl.* [3] **27**, 814).

Dithiocarbanilsäure-äthylester, Phenyldithiourethan $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dithiocarbanilsaurem Ammonium und C_2H_5I (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3025). Aus Phenylsenföl und Äthylmercaptan (HOFMANN, *B.* **2**, 120). Aus S-Äthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff (S. 460) mit CS_2 bei 160—200° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* **15**, 566), bei 150° bis 160° (WILL, *B.* **15**, 1305). — Tafeln (aus Alkohol). F: 60°; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in verd. Säuren; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure; löslich in Alkalien (W.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich in Phenylsenföl und Äthylmercaptan (W.). Scheidet aus alkal. Bleisalzlösung sofort Bleisulfid ab (W.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak Phenylthioharnstoff und Äthylmercaptan (W.). Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure und stark verdünntem Alkohol Äthylmercaptan und „Phenylsenfölglykolid" $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CO\cdot S\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (EVERS, *B.* **21**, 975). Liefert beim Kochen mit Anilin Äthylmercaptan und Thiocarbanilid (W.). Aus der alkoh. Lösung fällt $AgNO_3$ eine Silberverbindung in Nadeln aus, die beim Trocknen Phenylsenföl und Äthylmercaptan abgibt (W.).

Dithiocarbanilsäure-isoamylester $C_{12}H_{17}NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Phenylsenföl und Isoamylmercaptan bei 160° (WILL, *B.* **15**, 1306). — Blätter. F: 71°. Löslich in verd. Alkalien.

Dithiocarbanilsäure-allylester $C_{10}H_{11}NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Dithiocarbanilsäure und Allyljodid (v. BRAUN, *B.* **35**, 3384). — Schwach nach Mercaptan riechendes Krystallpulver. F: 42°. Zerfällt bei der Destillation im Vakuum.

Dithiocarbanilsäure-phenylester $C_{13}H_{11}NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 313) und 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung (RIVIER, *Bl.* [4] **1**, 740). Aus Phenylsenföl und Thiophenol in Gegenwart von etwas Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 14 Tagen (R.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 104—106° unter teilweiser Zersetzung in Phenylsenföl und Thiophenol. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol. Löst sich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe unter beginnender Zersetzung in Phenylsenföl und Thiophenol. Wird durch Alkalien in gleicher Weise zersetzt.

Dithiocarbanilsäure-benzylester $C_{14}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Dithiocarbanilsäure und Benzylchlorid in Alkohol unter Kühlung (v. BRAUN, *B.* **35**, 3384). Aus dem Ammoniumsalz der Dithiocarbanilsäure und der äquimolekularen Menge Benzyljodid (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 813). Durch 7-stdg. Erhitzen von Phenylsenföl mit Benzylmercaptan auf 140° (FROMM, BLOCH, *B.* **32**, 2213). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84—85° (F., BL.). Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Phenylsenföl und Benzylmercaptan (v. BR.). Geht bei der Einw. von Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge in Dithiokohlensäure-dibenzylester-anil (S. 464) über (F., BL.).

Benzoesäure-dithiocarbanilsäure-anhydrid $C_{14}H_{11}ONS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Dithiocarbanilsäure und Benzoylchlorid (v. BRAUN, *B.* **36**, 3527). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie beim Erhitzen mit Alkohol Benzanilid.

Dithiocarbanilsäure-carbäthoxymethylester $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Dithiocarbanilsäure und Bromessigester unter Kühlung (v. BRAUN, *B.* **35**, 3386). — Krystallpulver. F: 63°. — Liefert beim Erhitzen auf 100—110° unter Abspaltung von Alkohol Phenyl-rhodaninsäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N—CS—S\\ CO——CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (v. B.; vgl. ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 159).

ζ) Phenylselenharnstoff und Diphenylselenharnstoff.

Phenylselenharnstoff $C_7H_8N_2Se = C_6H_5\cdot NH\cdot CSe\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2Se in eine Lösung von Phenylcyanamid in Benzol (STOLTE, *B.* **19**, 1579). — Krystalle. F: 182°.

N.N'-Diphenyl-selenharnstoff $C_{13}H_{12}N_2Se = C_6H_5 \cdot NH \cdot CSe \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylselensenföl (S. 453), gelöst in Äther, und Anilin (STOLTE, *B.* **13**, 2351). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 186°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol.

d) Kuppelungsprodukte aus Anilin, Kohlensäure und anderen organischen Verbindungen (N-substituierte Carbanilsäuren und ihre Derivate).

Methyl-phenyl-carbamidsäure-methylester, N-Methyl-carbanilsäure-methylester, Methyl-phenyl-urethylan $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf in Wasser suspendiertes Methylanilin bei 0° (SLOSSON, *Am.* **29**, 300). Durch Kochen von Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-O-methylester (S. 419) mit HgO in Alkohol (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 433). — Campherartig riechende Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 26; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 255). F: 44° (J.). Kp: 235° (S.); Kp_{12}: 117—119° (W., D.). D^{19}: 1,296 (J.). Leicht löslich in Äther und Ligroin (S.). Löslich in heißer konz. Salzsäure; wird von Natronlauge nicht angegriffen (S.).

Methyl-phenyl-carbamidsäure-äthylester, N-Methyl-carbanilsäure-äthylester, Methyl-phenyl-urethan $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorameisensäureäthylester in ein abgekühltes Gemisch aus Methylanilin und viel Äther (GEBHARDT, *B.* **17**, 3042). Aus Methylanilin, Chlorameisensäure-äthylester und Soda in Eiswasserlösung (SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 518). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 243—244° (G.); Kp_{18}: 127—128° (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 518). $D_4^{14,8}$: 1,07585; $n_D^{14,8}$: 1,51734 (SCHMIDT, *B.* **36**, 2477). D_4^{20}: 1,0741; n_α^{20}: 1,51141; n_D^{20}: 1,51558; n_γ^{20}: 1,53629 (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 525, 526, 527).

Methyl-phenyl-carbamidsäure-phenylester, N-Methyl-carbanilsäure-phenylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-carbanilsäure-chlorid und Kaliumphenolat in Alkohol (LELLMANN, BENZ, *B.* **24**, 2108). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-[2-nitro-phenyl]-ester, N-Methyl-carbanilsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N-Methyl-carbanilsäure-chlorid und 2-Nitro-phenol-kalium in Alkohol (L., B., *B.* **24**, 2108). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *B.* **24**, 2109; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 174). F: 110°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-[3-nitro-phenyl]-ester, N-Methyl-carbanilsäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N-Methyl-carbanilsäure-chlorid und 3-Nitro-phenol-kalium in Alkohol (L., B., *B.* **24**, 2109). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-[4-nitro-phenyl]-ester, N-Methyl-carbanilsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N-Methyl-carbanilsäure-chlorid und 4-Nitro-phenol-kalium in Alkohol (L., B., *B.* **24**, 2109). — Grünliche Krystalle. F: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-p-tolylester, N-Methyl-carbanilsäure-p-tolylester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-carbanilsäure-chlorid und p-Kresol-kalium (L., B., *B.* **24**, 2110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62°.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-[2.3-dichlor-3.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester, N-Methyl-carbanilsäure-[2.3-dichlor-3.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{11}O_2NCl_2Br_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_2Br_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Kohlensäure-bis-[2.6-dichlor-3.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 407) mit Methylanilin (ZINCKE, SUHL, *B.* **39**, 4151). — Nadeln (aus Eisessig). F: 162°. Sehr wenig löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Äther.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-[oxy-propyl-phenyl]-ester, N-Methyl-carbanilsäure-[oxy-propyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Propyl-brenzcatechin-carbonat (Syst. No. 2742) und Methylanilin (DELANGE, *C. r.* **138**, 425). — F: 110°.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid, N-Methyl-carbanilsäure-chlorid, Chlorameisensäure-methylanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine warme Lösung von Methylanilin in Benzol (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* **12**, 1165). Durch Erhitzen von Methyl-phenyl-urethan mit $POCl_5$ (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2479). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (FOCK, *Z. Kr.* **5**, 310). F: 88° (M., Z.), 88—89° (O. SCH.). Kp: 280° (M., Z.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (M., Z.). — Beim Erwärmen mit Methylanilin und etwas Zinkstaub oder mit überschüssigem alkoh. Ammoniak entsteht N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (M., Z.).

N-Methyl-N-phenyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Methylanilin und Kaliumcyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 2095). — Gestreifte Rhomben (aus Benzol + Ligroin). F: 82° (G.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Ligroin (G.). 100 ccm der gesättigten Lösung in Wasser enthalten bei 45°: 74,0 g, in Aceton bei 23°: 29,4 g, in Äther bei 22,5°: 2,28 g, in Benzol bei 44,2°: 12,48 g (WALKER, WOOD, *Soc.* 73, 626).

N-Methyl-N'-allyl-N-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylisocyanat (Bd. IV, S. 214) und Methylanilin (MENNE, *B.* 33, 662). — Öl; erstarrt bei —10°.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, N-Methyl-carbanilid $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und Phenylisocyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°; Kp: 203—205°; sehr löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, wenig in kaltem Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (G., *B.* 17, 2093). — Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt (G., *B.* 17, 2093). Zerfällt bei der Destillation in Methylanilin und Phenylisocyanat (G., *B.* 17, 3036).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, N.N'-Dimethyl-carbanilid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid (S. 417) mit Methylanilin und etwas Zinkstaub, oder beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff wurde (neben anderen Produkten) auch beim Einleiten von $COCl_2$ in siedendes Dimethylanilin erhalten (M., *B.* 8, 716; M., DUPERTUIS, *B.* 8, 1899; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 179). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* 5, 311; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 178). F: 121°. Kp: 350° (M., Z.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (M., Z.).

Diäthylmalonsäure-bis-[ω-methyl-ω-phenyl-ureid] $C_{23}H_{28}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO]_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylmalonylchlorid und N-Methyl-N-phenyl-harnstoff bei 100° und schließlich bei 110—120° (EINHORN, *A.* 359, 183; D. R. P. 193446; *C.* 1908 I, 1000). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Alkohol und Äther, löslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure Diäthylbarbitursäure (Syst. No. 3618).

a-Methyl-a-phenyl-β-monothioallophansäure-O-benzylester (zur Benennung und Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilinoformylisothiocyanat — bereitet aus Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid — und Benzylalkohol (DIXON, *Soc.* 75, 404). — Prismen (aus Alkohol). F: 90—91° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

c-Methyl-c-phenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_9H_{11}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylanilinoformylisothiocyanat, dargestellt aus Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid, mit alkoh. Ammoniak (DIXON, *Soc.* 75, 403). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 166—167° (korr.). — Beim Schmelzen mit Chloressigsäure entsteht Methylanilinoformylpseudothiohydantoin $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N:C\begin{matrix} \diagup S-CH_2 \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

a.c-Dimethyl-c-phenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{10}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Methylanilinoformylisothiocyanat, dargestellt aus Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid (DIXON, *Soc.* 75, 402). — Farblose Krystalle. F: 90—91° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol.

c-Methyl-a.c-diphenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Methylanilinoformylisothiocyanat, dargestellt aus Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid (DIXON, *Soc.* 75, 401). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° bis 159° (korr.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

O.N-Dimethyl-N-phenyl-isoharnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(O \cdot CH_3):NH$. *B.* Aus Methylphenylcyanamid (S. 419) und Natriummethylat in absol. Methylalkohol (MC KEE, *Am.* 26, 241). — Öl. Kp_{11}: 120°. — $2C_9H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$.

N-Methyl-O-äthyl-N-phenyl-isoharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf die gekühlte alkoh. Lösung des Methylphenylcyanamids (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* 33, 809; MC KEE, *Am.* 26, 236). — Öl. Kp_{21}: 137°. — Wird von trocknem Chlorwasserstoff bei 54° in Äthylchlorid und N-Methyl-N-phenyl-harnstoff zerlegt. — $2C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelb. F: 160° (Zers.).

N^a-Methyl-O^1-äthyl-N^a.N^c-diphenyl-isobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* 30, 171 Anm.) $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.*

Aus N-Methyl-O-äthyl-N-phenyl-isoharnstoff und Phenylisocyanat (Mc Kee, *Am.* **26**, 239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°.

N-Methyl-N-cyan-anilin, Methylphenylcyanamid $C_8H_8N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Bromcyan auf Methylanilin (Wallach, *B.* **32**, 1873; Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1551), Dimethylanilin (v. Braun, *B.* **33**, 1448; Scholl, N.) oder Methylbenzylanilin (v. Braun, Schwarz, *B.* **35**, 1284). Durch Einw. von Methyljodid auf eine mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Phenylcyanamid (Traube, v. Wedelstädt, *B.* **33**, 1384). Durch Entschwefeln von N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoff (S. 420) mit alkal. Bleiacetat-Lösung (Stieglitz, Mc Kee, *B.* **33**, 808; Mc Kee, *Am.* **28**, 236). — Gewürzhaft riechende Blättchen (aus Chloroform in einer Kältemischung oder aus viel Wasser). F: 28° (Wa.; v. Br.), 30° (T., v. We.), 30,5° (St., Mc Kee; Mc Kee), 31—32° (Scholl, N.). Kp_{10}: 134° (v. B.), 136° (Wa.); Kp_{12}: 134° (v. Br., Schw., *B.* **35**, 1284). Flüchtig mit Wasserdampf (St., Mc Kee). Leicht löslich in organischen Mitteln; leicht löslich in konzentrierten, praktisch unlöslich in verd. Mineralsäuren (Mc Kee). — Bei der Einw. von Natriumäthylat auf die alkoh. Lösung entsteht N-Methyl-O-äthyl-N-phenyl-isoharnstoff (S. 418) (St., Mc Kee; Mc Kee). Liefert mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung das N-Methyl-N-phenyl-harnstoffoxim (s. u.) (v. Br., Schwarz, *B.* **36**, 3661).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-N''-aminothioformyl-guanidin, N-[Bis-(methylanilino)-methylen]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S = [(CH_3)(C_6H_5)N]_2C:N \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylphenylthiuret $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot C:N \cdot C:NH$ (mit S—S Brücke) (Syst. No. 4461) und Methylanilin bei 120—125° (Fromm, Baumhauer, *A.* **361**, 323). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90°.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-imid-hydroxylamid bezw. **N-Methyl-N-phenyl-harnstoff-oxim** $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$, **N'-Oxy-N-methyl-N-phenyl-guanidin.** *B.* Aus Methylphenylcyanamid und Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (v. Braun, Schwarz, *B.* **36**, 3661). — Weißes Pulver (aus Alkohol oder Wasser). F: 102°. Besitzt schwach basische Eigenschaften. — $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. F: 189°. — **Pikrat.** Gelbe Nadeln. F: 120—121°.

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-O-methylester, N-Methyl-thiocarbanilsäure-O-methylester $C_9H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid wird mit Natriummethylat in Methylalkohol ½ Stde. erhitzt (Wheeler, Dustin, *Am.* **24**, 433). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 151—152°. — Durch Erhitzen mit Methyljodid entsteht Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-methylester.

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-methylester, N-Methyl-thiocarbanilsäure-S-methylester $C_9H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des O-Methylesters (s. o.) mit CH_3I auf 103—106° (Wheeler, Dustin, *Am.* **24**, 434). Beim Erhitzen von S.N-Dimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff oder von S.N.N'-Trimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 421) mit verd. Schwefelsäure auf 160° (Bertram, *B.* **25**, 53, 55). — Blättchen. F: 54° (B.), 46° (W., D.). Kp_{16}: 140—142° (W., D.). — Wird von HgO nicht entschwefelt (W., D.).

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, N-Methyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid mit alkoh. Natriumäthylat (Wheeler, Dustin, *Am.* **24**, 433). — Öl. Kp_{18}: 145—150°. — Wird von konzentrierter siedender Salzsäure nicht verändert.

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester, N-Methyl-thiocarbanilsäure-S-äthylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des O-Äthylesters (s. o.) mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (Wh., D., *Am.* **24**, 434). — F: 12—13°. Kp_{19}: 160—163°.

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-O-phenylester, N-Methyl-thiocarbanilsäure-O-phenylester $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Monothiokohlensäure-O-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 161) und 2 Mol.-Gew. Methylanilin in alkoh. Lösung (Rivier, *Bl.* [3] **35**, 842). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Beständig gegen kurzes Kochen mit wäßr. oder alkoh. Alkalilaugen.

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-phenylester, N-Methyl-thiocarbanilsäure-S-phenylester $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Monothiokohlensäure-S-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 311) und Methylanilin in Alkohol (R., *Bl.* [4] **1**, 737). — Prismen. F: 66—66,5°. Löslich in Alkohol. Beständig gegen siedenden Alkohol, verd. Alkalien und Säuren.

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-guanylester, N-Methyl-thiocarbanilsäure-S-guanylester $C_9H_{11}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid (Dixon,

Hawthorne, *Soc.* 91, 143). — $C_9H_{11}ON_3S + HCl$. Weißes Pulver. F: 175° (Zers.). — $C_9H_{11}ON_3S + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 162° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 174—175° (Zers.).

[Methyl-phenyl-monothiocarbamidsäure]-anhydrid, [N-Methyl-monothiocarbanilsäure]-anhydrid $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS]_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (s. u.) mit 2 Tln. Alkohol (Billeter, *B.* 20, 1631). — Schwefelgelbe Krystalle. F: 116,5°.

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid, N-Methyl-thiocarbanilsäure-chlorid $C_8H_8NClS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CSCl$. *B.* Aus Methylanilin und $CSCl_2$ (Billeter, *B.* 20, 1631), am besten in trocknem Äther (v. Braun, *B.* 36, 2274). — Scheidet sich aus den Lösungen zunächst meist ölig aus und erstarrt im Kältegemisch krystallinisch; F: 34,5—35° (Bi.). Leicht löslich in Ligroin, äußerst leicht in $CHCl_3$ (Bi.). — Zersetzt sich allmählich an feuchter Luft (Bi.). Liefert mit Alkohol [Methyl-phenyl-monothiocarbamidsäure]-anhydrid (s. o.) (Bi.).

N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Abdampfen von salzsaurem Methylanilin in wäßr. Lösung mit Kaliumrhodanid (Gebhardt, *B.* 17, 2094). Aus Methylphenylcyanamid durch Sättigen der alkoh. Lösung mit NH_3 und H_2S (Wallach, *B.* 32, 1874). — Farblose Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser), Nädelchen (aus Benzol mit Ligroin). F: 106—107° (Wa.), 107° (Ge., *B.* 17, 2094), 107—108° (Spica, Carrara, *G.* 21 I, 423). — Oxydiert sich mit H_2O_2 in salzsaurer Lösung zu 3.5-Bis-methyl-anilino-1.2.4-thiodiazol $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot C \ll \genfrac{}{}{0pt}{}{N-S}{N} \gg C \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$ (Syst. No. 4608) (A. W. Hofmann, Gabriel, *B.* 25, 1589). Oxydiert sich mit Schwefelchlorür in Chloroformlösung zu 2-Imino-3-methyl-benzthiazolin (Syst. No. 4278) (Dost, *B.* 39, 1014; vgl. V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Bd., 3. Teil [Berlin—Leipzig 1920], S. 1543). Liefert beim Kochen mit Anilin Thiocarbanilid und Methylanilin (Ge., *B.* 17, 3036).

N.N′-Dimethyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylanilin und Methylsenföl (Gebhardt, *B.* 17, 3037). — Prismen. F: 114°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Anilin Methylamin, Methylanilin und Thiocarbanilid.

N-Methyl-N.N′-diphenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und Methylanilin (Gebhardt, *B.* 17, 2089). — Prismen (aus Alkohol). F: 87°; Kp: ca. 204—206°; unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Äther, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig und in heißem Alkohol (G., *B.* 17, 2089). — Zerfällt mit konz. Phosphorsäurelösung und auch beim Kochen mit Wasser in Phenylsenföl und Methylanilin (G., *B.* 17, 2090). Zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° in Methylanilin und Phenylthioharnstoff (G., *B.* 17, 3034). Beim Kochen mit Anilin entstehen Methylanilin und Thiocarbanilid (G., *B.* 17, 2090), mit o-Toluidin: Anilin, Methylanilin und N.N′-Di-o-tolyl-thioharnstoff (G., *B.* 17, 3034).

N.N′-Dimethyl-N.N′-diphenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. — *B.* Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Methylanilin (Billeter, *B.* 20, 1631). — Gestreifte Prismen (aus Ligroin). F: 72,5°. Unlöslich in Alkalien.

N-Methyl-N′-isoamyloxymethyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamyloxymethyl-thiocarbimid (Bd. III, S. 173) und Methylanilin (Johnson, Guest, *Am.* 41, 344). — Prismen (aus Isoamylalkohol). F: 87°.

N-Methyl-N-phenyl-N′-acetyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) und Methylanilin in Benzol (Doran, Dixon, *Soc.* 87, 339). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

N-Methyl-N-phenyl-N′-propionyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propionylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) und Methylanilin in Benzol (Dixon, *Soc.* 66, 859). — Prismen (aus Alkohol). F: 68—69°. Etwas löslich in Wasser, ziemlich schwer in Petroläther, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

N-Methyl-N-phenyl-N′-palmitoyl-thioharnstoff $C_{24}H_{40}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitoylthiocarbimid und Methylanilin (Dixon, *Soc.* 66, 1597). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 59—60°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und heißem Alkohol, mäßig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Bernsteinsäure-bis-[ω-methyl-ω-phenyl-thionreid], Succinyl-bis-[asymm. methylphenylthioharnstoff] $C_{20}H_{22}O_2N_4S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Succinylbisthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Methylanilin (Dixon, Doran, *Soc.* 67, 570).

— Prismen (aus Alkohol). F: 138—139° (korr.). Unlöslich in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol.

Phthalsäure-bis-[ω-methyl-ω-phenyl-thioureid], Phthalyl-bis-[asymm. methylphenylthioharnstoff] $C_{24}H_{20}O_2N_4S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Man erwärmt Phthalylchlorid mit trocknem Bleirhodanid in Gegenwart von Benzol, filtriert und behandelt die sich ausscheidenden Krystalle vom Schmelzpunkt 112—113° (Phthalylbisthiocarbimid?) mit Methylanilin (DIXON, DORAN, *Soc.* **87**, 573). — Prismen (aus Alkohol). F: 188—189° (korr.). — Liefert mit heißer rauchender Salpetersäure Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin (Syst. No. 1671). Verliert den Schwefel durch ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen.

N-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-thioharnstoff $C_9H_9N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CN$. *B.* Entsteht, wenn die aus ω-Methyl-ω-phenyl-dithiobiuret und Acetaldehyd entstehende Verbindung $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N < \begin{matrix} CS - NH \\ CH(CH_3) \end{matrix} >$ (Syst. No. 3557) mit alkoh. Kalilauge und Benzylchlorid behandelt wird (FROMM, *B.* **28**, 1307). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Dithioallophansäure-methylanilid, ω-Methyl-ω-phenyl-dithiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Tln. Methylanilin mit 1 Tl. Persulfocyansäure (Syst. No. 4560) auf 110° (FROMM, JUNIUS, *B.* **28**, 1099). — Federförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 156°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, $CHCl_3$; unlöslich in verd. Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien (F., J., *B.* **28**, 1100). Beim Kochen mit verd. Salzsäure und $FeCl_3$ erhält man das Hydrochlorid des Methylphenylthiurets $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C:N \cdot C:NH \\ S \text{———} S \end{matrix}$ (Syst. No. 4461), bei Einw. von Brom auf die äther. Lösung das Hydrobromid, bei Einw. von Jod auf die alkoh. Lösung das Hydrojodid des Methylphenylthiurets (F., J., *B.* **28**, 1100). Mit Chlorwasserstoff und Acetaldehyd entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N < \begin{matrix} CS - NH \\ CH(CH_3) \end{matrix} >$ (Syst. No. 3557) (F., J., *B.* **28**, 1108), mit Chlorwasserstoff und Aceton die Verbindung $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N < \begin{matrix} CS - NH \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} >$ (Syst. No. 3557) (F., J., *B.* **28**, 1107). Mit Benzylmercaptan und Chlorwasserstoff bei 100° entsteht Trithioallophansäure-benzylester (Bd. VI, S. 462) (F., *B.* **28**, 1939). ω-Methyl-ω-phenyl-dithiobiuret gibt mit Phenylhydrazin unter Verdrängung eines Methylanilinrestes durch den Phenylhydrazinrest 1-Phenyl-5-thio-urazol-imid-(3) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \text{———} NH \\ SC - NH - C:NH \end{matrix}$ und 1-Phenyl-3.5-dithio-urazol (Syst. No. 3888) (FROMM, BAUMHAUER, *A.* **361**, 336).

S.N-Dimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3):NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 407) und 1 Mol.-Gew. CH_3I (BERTRAM, *B.* **25**, 52). — Öl. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 160° entsteht Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-methylester (S. 419). Verbindet sich mit CH_3I zu S.N.N'-Trimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff (s. u.). — $C_9H_{12}N_2S + HI$. F: 184°. Unlöslich in Äther. — $2C_9H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$.

S.N.N'-Trimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus S.N-Dimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff (s. o.) und CH_3I (BERTRAM, *B.* **25**, 53). — Flüssig. Siedet fast unzersetzt bei ca. 265°. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180° wird Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-methylester (S. 419) gebildet. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° entsteht Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-methylester (S. 422). — $C_{10}H_{14}N_2S + HI$. F: ca. 184°. — **Pikrat.** Citronengelb. F: 126°. — **Chloroplatinat.** F: ca. 174° (Zers.).

S.N-Dimethyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und Methylanilin in Benzol (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 81). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 113°.

S[1].N[a]-Dimethyl-N[a].N[c]-diphenyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{16}H_{17}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylsenföl und S.N-Dimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff (s. o.) (JOHNSON, ELMER, *Am.* **30**, 177). — Prismen (aus Alkohol). F: 133—134°.

N-Methyl-S-äthyl-N-phenyl-N'-acetyl-isothioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester-[acetyl-imid] (Bd. III, S. 220) und Methylanilin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 413). — Prismen (aus Petroläther). F: 66°.

Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure, N-Methyl-dithiocarbanilsäure $C_8H_9NS_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Methylanilin mit Schwefelkohlen-

stoff und alkoholischem Ammoniak (DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 808) oder konzentriertem wäßrigem Ammoniak (HELLER, *J. pr.* [2] 67, 286). — $NH_4C_8H_8NS_2$. Gelbliche, wenig luftbeständige Blättchen; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (D.). Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol rasch zersetzt und durch Säuren in CS_2, Ammoniumsalz und Aminsalz gespalten (D.).

Methylester, Methyl-phenyl-dithiourethylan $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von CH_3I auf die alkoh. Suspension des Ammoniumsalzes der Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure (DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 808). Beim Erhitzen von S.N.N'-Trimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 421) oder S.N-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff (S. 460) mit CS_2 auf 160° (BERTRAM, *B.* 25, 54, 58). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 88° (B.), 81,5° (D.). Kp: 311° (D.).

Äthylester, Methyl-phenyl-dithiourethan $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure und C_2H_5I in Alkohol (HELLER, *J. pr.* [2] 67, 286). — Blätter oder Prismen. F: 94,5—95,5°.

Phenylester $C_{14}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäurephenylesterchlorid (Bd. VI, S. 313) und Methylanilin in Alkohol (RIVIER, *Bl.* [4] 1, 740). Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 420) und Thiophenol (R.). — Farblose, am Licht sich gelb färbende Krystalle. F: 99,5°. Löslich in Alkohol. Beständig gegen siedenden Alkohol, verd. Alkalien und Säuren.

N.N'-Dimethyl-N-phenyl-thiuramsulfid $C_{10}H_{12}N_2S_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus methyldithiocarbamidsaurem Methylamin (Bd. IV, S. 72) und Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 420) (v. BRAUN, STECHELE, *B.* 36, 2283). — Gelbes Öl. Löslich in alkoh. Alkali mit gelbroter Farbe. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Alkali und Jod unter Auftreten von Senfölgemisch N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid (s. u.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thiuramsulfid $C_{16}H_{16}N_2S_3 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS-]_2S$. *B.* Aus dem entsprechenden Disulfid (s. den folgenden Artikel) und KCN (v. B., ST., *B.* 36, 2281). Bei der Einw. von Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid auf methylphenyldithiocarbamidsaures Ammonium (v. B., ST.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151°. Liefert beim Erhitzen mit Anilin N.N'-Diphenyl-thioharnstoff.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid $C_{16}H_{16}N_2S_4 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation eines Gemisches von 2 Mol. Methylanilin und 1 Mol. CS_2 in Alkohol mit Jod oder einem anderen Oxydationsmittel (v. BRAUN, *B.* 35, 820). Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und dem Natriumsalz eines dialkylierten Thiuramdisulfide (v. BR., *B.* 39, 2274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198°; Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol (v. BR., *B.* 35, 820). — Gibt mit Piperidin bei 110° H_2S, elementaren Schwefel, piperidin-N-dithiocarbonsaures Piperidin und Thiokohlensäure-dipiperidid, mit Anilin in alkoh. Lösung H_2S, Schwefel und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, mit Phenylhydrazin H_2S, Schwefel und Diphenylthiocarbazid (Syst. No. 2040) (FROMM, *B.* 42, 1952).

Äthyl-phenyl-carbamidsäure-äthylester, N-Äthyl-carbanilsäure-äthylester, Äthyl-phenyl-urethan $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylanilin, Chlorameisensäureäthylester und Soda in Eiswasserlösung (SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 518). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{14}: 130—130,5°; Kp_{19}: 137,5—138° (SCH., *Ph. Ch.* 58, 518). $D_4^{18,4}$: 1,04529 (SCH., *B.* 36, 2477); D_4^{20}: 1,0436; n_α^{20}: 1,50175; n_D^{20}: 1,50573; n_γ^{20}: 1,52481 (SCH., *Ph. Ch.* 59, 525).

Äthyl-phenyl-carbamidsäure-[2.6-dichlor-3.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester, N-Äthyl-carbanilsäure-[2.6-dichlor-3.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester $C_{16}H_{13}O_2NCl_2Br_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Kohlensäure-bis-[2.6-dichlor-3.5-dibrom-4-methyl-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 407) mit Äthylanilin (ZINCKE, SUHL, *B.* 39, 4151). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172°.

Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid, N-Äthyl-carbanilsäure-chlorid, Chlorameisensäure-äthylanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus Äthylanilin und $COCl_2$ in $CHCl_3$ (MICHLER, *B.* 9, 399). — Nadeln (aus Alkohol). F: 52°.

N-Äthyl-N-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Äthylanilin und Kaliumcyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 2095). — Blättchen. F: 62°. Äußerst löslich in Wasser und organischen Mitteln außer Ligroin.

N-Äthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, N-Äthyl-carbanilid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dibenzhydroxamsaurem Kalium (Bd. IX, S. 303) und Äthylanilin in heißem Alkohol (THIELE, PICKARD, *A.* 309, 193). Aus Äthylanilin und Phenylisocyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Große Prismen (aus Alkohol). F: 91° (G., *B.* 17, 2093). — Zerfällt bei der Destillation in Äthylanilin und Phenylisocyanat (G., *B.* 17, 3036).

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, N.N'-Diäthyl-carbanilid $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-phenyl-carbamidsäure-

chlorid (S. 422) mit Äthylanilin auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79°; unlöslich in Wasser (M.). — Anwendung als Campherersatz bei der Herstellung celluloidartiger Massen: CLAESSEN, D. R. P. 178133; *C.* 1907 I, 143.

Vielleicht identisch mit diesem Diäthyldiphenylharnstoff war eine mit dem Schmelzpunkt 70° beschriebene Verbindung, welche MICHLER, GRADMANN (*B.* 9, 1913) neben anderen Produkten aus Diäthylanilin und Phosgen beim Erhitzen unter Druck erhielten (vgl. dazu *Groth, Ch. Kr.* 5, 179).

a-Äthyl-a-phenyl-β-monothioallophansäure-O-benzylester (zur Benennung und Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{17}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Benzylalkohol mit Äthylanilinoformyl-isothiocyanat, dargestellt aus Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid (DIXON, *Soc.* 75, 406). — Prismen. F: 119,5—120,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

c-Äthyl-c-phenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{10}H_{13}ON_3S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylanilinoformyl-isothiocyanat, dargestellt aus Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid, mit alkoh. Ammoniak (D., *Soc.* 75, 406). — Prismen (aus Alkohol). F: 147—148° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

c-Äthyl-a.c-diphenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{16}H_{17}ON_3S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Äthylanilinoformyl-isothiocyanat, dargestellt aus Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid (D., *Soc.* 75, 405). — Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

N'-Benzolsulfonyl-N-äthyl-N-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylanilin und Benzolsulfonsäureisocyanat (BILLETER, *B.* 37, 695). — Verfilzte Nädelchen. F: 123,2°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Wasser, schwer in Äther.

O-Methyl-N-äthyl-N-phenyl-isoharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(O\cdot CH_3):NH$. *B.* Aus Äthylphenylcyanamid (s. u.) und Natriummethylat in Methylalkohol (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* 33, 809). — Öl. Kp_{15}: 126° (St., Mc Kee). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter Bildung von Methylchlorid, Äthylanilin und wenig Methyläthylanilin (MC KEE, *Am.* 29, 241). — $C_{10}H_{14}ON_2 + HCl$. Schmilzt bei 107° unter Entwicklung von Methylchlorid. Unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral.

N-Äthyl-N-cyan-anilin, Äthylphenylcyanamid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Einleiten von Chlorcyan in eine äther. Lösung von Äthylanilin (CLOËZ, CAHOURS, *C. r.* 38, 355; *A.* 90, 94). Aus Methyläthylanilin oder Diäthylanilin und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* 33, 1449; vgl. SCHOLL, NÖRR, *B.* 33, 1554). Durch Entschwefeln von N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff (S. 424) mit alkal. Bleiacetat-Lösung (MC KEE, *Am.* 28, 241). — Farbloses Öl. Kp: 271° (CL., CA.), 274° (v. B.); Kp_{19}: 153° (STIEGLITZ, MC KEE, *B.* 33, 809; MC KEE); Kp_{10}: 137—138° (v. B.).

N-[β-Brom-äthyl]-N-cyan-anilin, [β-Brom-äthyl]-phenyl-cyanamid $C_9H_9N_2Br = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot CN$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von Natriumphenylcyanamid mit etwa 3 Mol.-Gew. Äthylenbromid in Alkohol (W. TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* 33, 1384). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 42°.

Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-O-methylester, N-Äthyl-thiocarbanilsäure-O-methylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Natriummethylat (WHEELER, DUSTIN, *Am.* 24, 434). — Fünfseitige Blättchen (aus Petroläther). F: 41—42°. Kp_{18}: 148—149°.

Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-methylester, N-Äthyl-thiocarbanilsäure-S-methylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des O-Methylesters (s. o.) mit CH_3I (WH., D., *Am.* 24, 435). — Öl. Kp_{17}: 148—149°.

Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, N-Äthyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid in Äther mit Natriumäthylat (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 104). — Spieße. F: 18°. Kp_{12}: 143,6°. D^{15} (flüssig): 1,066. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° erfolgt Spaltung in CO_2, H_2S und Äthylanilin.

Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-O-phenylester, N-Äthyl-thiocarbanilsäure-O-phenylester $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 424) und Phenol (BILLETER, STROHL, *B.* 21, 104). Aus Äthylanilin und Thiokohlensäure-phenylesterchlorid (Bd. VI, S. 161) (RIVIER, *Bl.* [3] 35, 842). — Farblose

Prismen (aus Alkohol). F: 69,2° (B., S.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, viel schwerer in Ligroin (B., S.). — Beständig gegen kurzes Kochen mit wäßr. oder alkoh. Alkalilaugen (R.).

Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-phenylester, N-Äthyl-thiocarbanilsäure-S-phenylester $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Monothiokohlensäure-S-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 311) und Äthylanilin in Alkohol (Ri., *Bl.* [4] 1, 737). — Plättchen. F: 96,5—97°. Löslich in Alkohol. — Beständig gegen siedenden Alkohol, verd. Alkalien und Säuren.

Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-guanylester, N-Äthyl-thiocarbanilsäure-S-guanylester $C_{10}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid (Dixon, Hawthorne, *Soc.* **91**, 143). — $C_{10}H_{13}ON_3S + HCl$. Fast weißes Pulver. F: 160° (Zersetzung). — $C_{10}H_{13}ON_3S + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). F: 154° (Zers.). — Pikrat. Krystallinisch. F: 160°.

[Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure]-anhydrid, [N-Äthyl-monothiocarbanilsäure]-anhydrid $C_{18}H_{20}ON_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS]_2O$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Alkohol (Billeter, *B.* **20**, 1630). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 143—143,5°. 100 Tle. Alkohol lösen bei 15° 0,7 Tle. Wenig löslich in Äther und Ligroin, leicht in siedendem Alkohol.

Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid, N-Äthyl-thiocarbanilsäure-chlorid $C_9H_{10}NClS = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CSCl$. *B.* Aus Äthylanilin und $CSCl_2$ (Billeter, *B.* **20**, 1630), am besten in trocknem Äther (v. Braun, *B.* **36**, 2274). — Prismen (aus Ligroin). F: 56,5—57° (Bi.).

N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Äthylanilin und Kaliumrhodanid (Gebhardt, *B.* **17**, 2094). — Prismen (aus Alkohol). F: 113° (G.). — Oxydiert sich in Chloroformlösung mit Schwefelchlorür zu 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin (Syst. No. 4278) (Dost, *B.* **39**, 1015; vgl. V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Bd., 3. Teil [Berlin—Leipzig 1920], S. 1543). Mit alkal. Bleilösung entsteht Äthylphenylcyanamid (S. 423) (Mc Kee, *Am.* **26**, 241).

N-Methyl-N'-äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylanilin und Methylsenföl (Gebhardt, *B.* **17**, 3037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 67—68° (Dixon, *Soc.* **61**, 544). — Äußerst löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (D.). — Zerfällt beim Kochen mit Anilin in Äthylanilin, Methylamin und Thiocarbanilid (G.).

N.N'-Diäthyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylsenföl und Äthylanilin (Billeter, Rivier, *B.* **37**, 4326). — F: 34—34,5° (Billeter, *B.* **26**, 1686).

N-Äthyl-N'-allyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_{12}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Äthylanilin und Allylsenföl (Gebhardt, *B.* **17**, 3037). — Krystalle. F: ca. 26°. Äußerst leicht löslich in den meisten Mitteln.

N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylanilin und Phenylsenföl (Gebhardt, *B.* **17**, 2090). Entsteht auch aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Anilin (Billeter, Strohl, *B.* **21**, 106). — F: 89° (G.), 88° (B., S.). — Zerfällt beim Kochen mit Anilin oder mit salzsaurem Anilin in Äthylanilin und Thiocarbanilid (B., S.).

N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Äthylanilin (Billeter, *B.* **20**, 1632). — Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 49,5°.

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Äthylanilin (B., *B.* **20**, 1631). — Tafeln (aus Ligroin), Prismen (aus Alkohol). F: 75,5°.

N-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-isothiocyanat (Bd. IX, S. 222) und Äthylanilin (Dixon, *Soc.* **55**, 305). — Hell citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 133—134° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

Dithioallophansäure-äthylanilid, ω-Äthyl-ω-phenyl-dithiobiuret $C_{10}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus 50 g Persulfocyansäure (Syst. No. 4560) und 80 g Monoäthylanilin bei 110° (Fromm, Baumhauer, *A.* **361**, 319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119,5°. — Gibt mit verd. Salzsäure und $FeCl_3$ das Hydrochlorid des Äthylphenylthiurets
$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C:N \cdot C:NH$
S——S (Syst. No. 4461).

ω.ω-Dimethyl-ms.ω'-diäthyl-ω'-phenyl-dithiobiuret $C_{14}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Zusammenschmelzen von

Dimethylthiocarbamidsäure-chlorid mit N.N'-Diäthyl-N-phenyl-thioharnstoff oder von Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid mit N.N-Dimethyl-N'-äthyl-thioharnstoff; das Hydrochlorid wird durch Kali zerlegt (BILLETER, *B.* **26**, 1687). — Fast farblose Prismen; F: 113,5° bis 114° (B.; B., RIVIER, *B.* **37**, 4324). — Bei der Zersetzung durch HCl in Chloroform entstehen neben anderen Produkten Äthylanilin und Äthylsenföl (B., R.).

ms.ω.ω' - Triäthyl - ω.ω' - diphenyl - dithiobiuret $C_{20}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. Lebhaft gelbe Blättchen. F: 158,8°; wird durch Chlorwasserstoff zersetzt unter Bildung von Äthylanilinhydrochlorid und Äthylsenföl (B., R., *B.* **37**, 4323).

ω.ω'-Diäthyl-ms-allyl-ω.ω'-diphenyl-dithiobiuret $C_{21}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[allylimino-äthylanilino-methyl]-ester $(C_6H_5)N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_3H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (S. 426) bei kurzem Kochen der alkoh. Lösung (BILLETER, RIVIER, *B.* **37**, 4324). — Hellgelbe Nadeln. F: 143,4° bis 143,6°. Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Alkohol, in 250 Tln. kaltem Alkohol und in ca. 50 Tln. Äther.

S.N-Diäthyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(S\cdot C_2H_5):NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 408) und 1 Mol.-Gew. C_2H_5I (BERTRAM, *B.* **25**, 56). — $C_{11}H_{16}N_2S + HI$. Krystalle (aus Benzol). — Pikrat $C_{11}H_{16}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. F: 170°. — $2C_{11}H_{16}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. F: 148° (Zers.).

S.N.N'-Triäthyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus S.N-Diäthyl-N-phenyl-isothioharnstoff (s. o.) und C_2H_5I (BERTRAM, *B.* **25**, 56). — Flüssig. Siedet fast unzersetzt bei 237°. — $2C_{13}H_{20}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. F: 135°. — Pikrat. F: ca. 96°.

Dimethyldithiocarbamidsäure - [äthylimino - äthylanilino - methyl] - ester $C_{14}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylthiocarbamidsäurechlorid und N.N'-Diäthyl-N-phenyl-thioharnstoff (BILLETER, RIVIER, *B.* **37**, 4317, 4324). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 66,5—67°.

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure, N-Äthyl-dithiocarbanilsäure $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Äthylanilin mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 808) oder konzentriertem wäßrigem Ammoniak (HELLER, *J. pr.* [2] **67**, 286); beim Ansäuern der eiskalten Lösung des Salzes scheidet sich die freie Säure ab (H.). — Nadeln. Schmilzt bei Zimmertemperatur unter Zerfall in Äthylanilin und CS_2 (H.). — $NH_4C_9H_{10}NS_2$. Blättchen (aus Wasser von 40°). F: 110° (H.).

Methylester, Äthyl-phenyl-dithiourethylan $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure und CH_3I (H., *J. pr.* [2] **67**, 287). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 52—53°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroin.

Äthylester, Äthyl - phenyl - dithiourethan $C_{11}H_{15}NS_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von C_2H_5I auf die alkoh. Suspension des Ammoniumsalzes der Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 808). Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid in Äther mit $NaS\cdot C_2H_5$ (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 105). Neben Phenylsenföl beim Erhitzen von S.N-Diäthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff (S. 461) mit CS_2 auf 130—150° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* **15**, 568). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 68,4—68,5° (BE., F.), 66,4° (BI., S.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 305—315° (BE., F.), bei 315° (D.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, $CHCl_3$, Benzol, Ligroin, Eisessig und in heißem Alkohol; unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure (BE., F.). — Bei vorsichtigem Behandeln mit kalter konz. Salpetersäure entsteht eine in gelben Nadeln krystallisierende Nitroverbindung (BE., F.). Beständig gegen alkoh. Ammoniak bei 250° und gegen siedende konz. Salzsäure; bei 250° bewirkt konz. Salzsäure völlige Spaltung in CO_2, H_2S, $C_2H_5\cdot SH$ und Äthylanilin (BE., F.). Wird durch HgO oder ammoniakalische Silberlösung nicht entschwefelt; alkal. Bleilösung scheidet erst nach Zusatz von Natriumamalgam PbS aus (BE., F.). Mit Methyljodid entsteht bei 130—150° ein Additionsprodukt, das in feinen Nädelchen krystallisiert (vgl. BE., F., *B.* **15**, 1533).

Phenylester $C_{15}H_{15}NS_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 424) und Thiophenol auf dem Wasserbad (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 105). Aus Dithiokohlensäure-phenylesterchlorid (Bd. VI, S. 313) und Äthylanilin in Alkohol (RIVIER, *Bl.* [4] **1**, 740). — Farblose, am Licht sich gelb färbende Nadeln (aus Alkohol). F: 127,8° (B., S.; R.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in 200 Tln. kaltem und in 9 Tln. siedendem absolutem Alkohol (B., S.). — Beständig gegen siedenden Alkohol, verd. Alkalien und Säuren (R.).

Äthyl - phenyl - dithiocarbamidsäure - [äthylimino - dimethylamino - methyl] - ester $C_{14}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamid-

säure-chlorid und N.N-Dimethyl-N'-äthyl-thioharnstoff (BILLETER, RIVIER, *B.* **37**, 4324). — Blaßgelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 42,8—43°.

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[äthylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_{20}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. Blaßgelbes Krystallpulver; F: 82,6°; ziemlich leicht löslich (B., R., *B.* **37**, 4323).

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[allylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_{21}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 8—10-tägige Einw. von Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid auf N-Äthyl-N'-allyl-N-phenyl-thioharnstoff (B., R., *B.* **37**, 4323). — Krystalle (aus Äther). F: 58,5°. — Isomerisiert sich bei kurzem Kochen der alkoh. Lösung zu $\omega.\omega'$-Diäthyl-ms-allyl-$\omega.\omega'$-diphenyl-dithiobiuret (S. 425).

N-Methyl-N'-äthyl-N'-phenyl-thiuramsulfid $C_{11}H_{14}N_2S_3 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus methyl-dithiocarbamidsaurem Methylamin und Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäurechlorid (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **36**, 2283). — Gelbes Öl. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe. — Liefert durch Oxydation mit Jod in alkoh. Lösung N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid. Liefert mit 4-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat Äthylanilinothioformyl-dithiokohlensäure-[4-nitro-benzylester]-methylimid (s. u.).

N.N-Dimethyl-N'-äthyl-N'-phenyl-thiuramsulfid $C_{12}H_{16}N_2S_3 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und dimethyl-dithiocarbamidsaurem Dimethylamin (v. *B.*, ST., *B.* **36**, 2282). — F: 95°.

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-thiuramsulfid $C_{18}H_{20}N_2S_3 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS]_2S$. *B.* Aus dem entsprechenden Disulfid (s. u.) mit KCN (v. B., ST., *B.* **36**, 2282). — F: 115°.

Äthylanilinothioformyl-dithiokohlensäure-[4-nitro-benzylester]-methylimid $C_{18}H_{19}O_2N_3S_3 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus N-Methyl-N'-äthyl-N'-phenyl-thiuramsulfid (s. o.) mit 4-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (v. B., ST., *B.* **36**, 2284). — Gelbrote Krystalle. F: 138°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-thiuramdisulfid $C_{18}H_{20}N_2S_4 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Äthylanilin + CS_2 (v. BRAUN, *B.* **35**, 821). Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und dem Natriumsalz eines dialkylierten Thiuramdisulfids (v. B., *B.* **36**, 2274). — F: 169—170°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol (v. B., *B.* **35**, 821).

N-Propyl-N-cyan-anilin, Propylphenylcyanamid $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Methylpropyl- oder Äthylpropyl- oder Dipropyl-anilin und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **33**, 1449). — Kp: 281°. Kp_{10}: 140—142°.

Propyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid, N-Propyl-thiocarbanilsäure-chlorid $C_{10}H_{12}NClS = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CSCl$. *B.* Aus $CSCl_2$ und Propylanilin (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 102). — Prismen (aus Ligroin). F: 36°.

N-Propyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propylanilin und Phenylsenföl auf dem Wasserbad (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 109). — Nadeln. F: 104,3°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Methyl-N'-propyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Propylanilin oder aus Propyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Methylanilin (B., ST., *B.* **21**, 103). — Prismen. F: 56,5°.

N-Äthyl-N'-propyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Propylanilin oder aus Propyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Äthylanilin (B., ST., *B.* **21**, 103). — Tafeln. F: 66,3°.

N.N'-Dipropyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)]_2CS$. *B.* Aus Propyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Propylanilin (B., ST., *B.* **21**, 103). — Tafeln. F: 103,5°.

N-Isopropyl-N-cyan-anilin, Isopropylphenylcyanamid $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot N[CH(CH_3)_2]\cdot CN$. *B.* Aus Methyl- oder Äthyl- oder Propyl-isopropylanilin oder aus Diisopropyl-anilin und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **33**, 2730). — Öl. Kp_{10}: 136—139°. Kp_{760}: ca. 275°. Beim Kochen mit Säuren entsteht Isopropylanilin.

N-[ε-Brom-n-amyl]-N-cyan-anilin, [ε-Brom-n-amyl]-phenyl-cyanamid $C_{12}H_{15}N_2Br = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br)\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten aus N-Phenyl-piperidin (Syst. No. 3038) und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **40**, 3918). — Braunes

Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Säuren, kaum löslich in verd. Säuren (v. B., *B.* **40**, 3919). — Ist bei Temperaturen unter 100° beständig, verwandelt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur auch im Vakuum in eine feste glasartige Masse (v. B., *B.* **40**, 3919). Gibt beim Kochen mit HBr [ε-Brom-n-amyl]-anilin (v. B., *B.* **40**, 3919). Gibt mit Anilin auf dem Wasserbade N-Cyan-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin (S. 551) (v. B., *B.* **41**, 2166). Bei Einw. von Piperidin entsteht α-[Cyananilino]-ε-piperidino-pentan $C_5H_{10}N\cdot[CH_2]_5\cdot N(C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 3038) (v. B., *B.* **40**, 3920).

N-Cyclopentenyl-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_5H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclopentenylanilin (Kp: 260°) (S. 173) und Phenylisocyanat in Äther (Noeldechen, *B.* **33**, 3351). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und heißem Alkohol.

N-Cyclopentenyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{18}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot N(C_5H_7)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclopentenylanilin (Kp: 260°) und Phenylsenföl in Äther (Noe., *B.* **33**, 3351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Sehr wenig löslich in Wasser und Äther, leichter in heißem Alkohol.

Diphenylcarbamidsäure $C_{13}H_{11}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von trocknem CO_2 auf Diphenylaminkalium (S. 179) unter Äther (Haeussermann, *J. pr.* [2] **53**, 368). — $KC_{13}H_{10}O_2N$. Weißes luftbeständiges Pulver. Durch Wasser, Säuren und Alkalien zerfällt es in CO_2 und Diphenylamin, in trocknem Zustande kann es unzersetzt auf über 100° erwärmt werden.

Diphenylcarbamidsäure-äthylester, Diphenylurethan $C_{15}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Diphenylamin (Merz, Weith, *B.* **5**, 284); man behandelt das Rohprodukt mit Benzol, verdunstet die Benzollösung, preßt den Rückstand ab und krystallisiert ihn aus Isoamylalkohol um (Hager, *B.* **18**, 2574). — Prismen (aus Ligroin). F: 72° (M., W.). Siedet unzersetzt oberhalb 360° (H.).

Diphenylcarbamidsäure-[d-citronellyl]-ester $C_{23}H_{29}O_2N$, vielleicht Gemisch von $(C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$ und $(C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Citronellol (Bd. I, S. 450) und Diphenylcarbamidsäure-chlorid (S. 428) in Pyridin im siedenden Wasserbade (Erdmann, Huth, *J. pr.* [2] **56**, 14, 42). — Nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Öl.

Diphenylcarbamidsäure-geranylester $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus reinem (oder rohem) Geraniol (Bd. I, S. 457) und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin im Wasserbade (Erdmann, Huth, *J. pr.* [2] **53**, 45; **56**, 8). Durch Einw. von Diphenylcarbamidsäurechlorid auf Natriumgeraniolat in Äther (Tiemann, Schmidt, *B.* **29**, 920, Anm. 2; Tie., *B.* **31**, 830). — Zur Darstellung des Diphenylcarbamidsäure-geranylesters aus geraniolhaltigem rohem Nerol (aus Petitgrainöl) (Bd. I, S. 459) unterwirft man das aus Rohnerol mit Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin bei 100° entstehende Gemisch der Diphenylcarbamidsäureester einer fraktionierten Krystallisation aus Petroläther oder Methylalkohol, in welchen das Geraniolderivat bei 0° viel weniger löslich ist als das Neroldcrivat (v. Soden, Treff, *B.* **39**, 907). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84° (E., H., *J. pr.* [2] **53**, 45; Tie., Sch.), 82,2° (E., H., *J. pr.* [2] **56**, 9), 81—82° (v. S., Tr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Äthylalkohol (E., H., *J. pr.* [2] **56**, 10). Löst sich in 1500—2000 Tln. Methylalkohol und in 100—110 Tln. Petroläther von 0° (v. S., Tr.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber, in Gegenwart von salpetriger Säure mit blauer Farbe (E., H., *J. pr.* [2] **53**, 10). Addiert Brom in Schwefelkohlenstofflösung; durch überschüssiges Brom erfolgt Spaltung und Bildung von **2.4.6.2'.4'.6'**-Hexabrom-diphenylamin (Syst. No. 1670) (E., H., *J. pr.* [2] **53**, 10). Wird durch Alkali in Geraniol und Diphenylamin gespalten (E., H., *J. pr.* [2] **56**, 10).

Diphenylcarbamidsäure-nerylester $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Nerol (Bd. I, S. 459) mit Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (Hesse, Zeitschel, *J. pr.* [2] **39**, 502; vgl. v. Soden, Treff, *Ch. Z.* **27**, 897). — Zur Darstellung des Diphenylcarbamidsäure-nerylesters aus rohem (geraniolhaltigen) Nerol (aus Petitgrainöl) unterwirft man das durch Einw. von Diphenylcarbamidsäurechlorid auf Rohnerol in Pyridin bei 100° resultierende Gemisch einer fraktionierten Krystallisation aus Petroläther oder Methylalkohol, in welchen der Nerylester bei 0° weit leichter löslich ist als der Geranylester (v. Soden, Treff, *B.* **39**, 907). — Nadeln. F: 52—53°; löslich in 13—14 Tln. Petroläther, bezw. 120 Tln. Methylalkohol von 0° (v. S., Tr., *B.* **39**, 909).

Diphenylcarbamidsäure-phenylester $C_{19}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Phenol in Pyridin im Wasserbade (Herzog, *B.* **40**, 1833). Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Kaliumphenolat in Alkohol im Wasserbade (Lell-

MANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2122). — Kurze Säulen (aus Petroläther). F: 103—104° (L., B.); erweicht bei 102° und schmilzt bei 104—105° (H.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und in heißem Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (L., B.).

Diphenylcarbamidsäure-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{19}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenol und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (HERZOG, *B.* **40**, 1833). Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und dem Kaliumsalz des o-Nitro-phenols in Alkohol im Wasserbade (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2122). — Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 114°, die sich bald in diamantglänzende, monokline (LEPPLA, *B.* **20**, 2123) Krystalle umwandeln und dann bei 112° schmelzen (LEL., B.). F: 113,5—114,5° (H.). Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther (LEL., B.).

Diphenylcarbamidsäure-[3-nitro-phenyl]-ester $C_{19}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des m-Nitro-phenols und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Alkohol im Wasserbade (LELLMANN, BENZ, *B.* **24**, 2111). — Blättchen (aus Alkohol). F: 90°.

Diphenylcarbamidsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{19}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des p-Nitro-phenols und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Alkohol im Wasserbade (L., B., *B.* **24**, 2111). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

Diphenylcarbamidsäure-o-tolylester $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (HERZOG, *B.* **40**, 1833). — F: 72—73°.

Diphenylcarbamidsäure-m-tolylester $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (H., *B.* **40**, 1833). — F: 100—101,5°.

Diphenylcarbamidsäure-p-tolylester $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresol und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (H., *B.* **40**, 1833). Aus dem Kaliumsalz des p-Kresols und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Alkohol (L., B., *B.* **24**, 2111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (L., B.), 93—94° (H.).

Diphenylcarbamidsäure-benzylester $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzylalkohol mit Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin im Wasserbade (ERDMANN, *B.* **34**, 2281 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Diphenylcarbamidsäure-β-naphthylester $C_{23}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthol und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (HERZOG, *B.* **40**, 1834). — F: 140,5—141,5°.

Bis-[diphenylcarbamidsäure]-ester des Resorcins $C_{32}H_{24}O_4N_2 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Aus Resorcin und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (H., *B.* **40**, 1833). — F: 129—130°.

Diphenylcarbamidsäureester des Eugenols, Diphenylcarbamidsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester $C_{23}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Eugenol (Bd. VI, S. 961) und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (H., *B.* **40**, 1834). — F: 107—108°.

Tris-[diphenylcarbamidsäure]-ester des Pyrogallols $C_{45}H_{33}O_6N_3 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O]_3C_6H_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (H., *B.* **40**, 1833). — F: 211,5—212,5°.

Diphenylcarbamidsäureester des Salols, Salicylsäurephenylester-O-carbonsäurediphenylamid $C_{26}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salol (Bd. X, S. 76) und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin im Wasserbade (H., *B.* **40**, 1834). — F: 143—144,5°.

Diphenylcarbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-diphenylamid $C_{13}H_{10}ONCl = (C_6H_5)_2N\cdot COCl$. *B.* Entsteht neben salzsaurem Diphenylamin beim Einleiten von Phosgen in die Lösung von Diphenylamin in Chloroform (MICHLER, *B.* **9**, 396; ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 6; vgl. MICHLER, *B.* **8**, 1665; GIRARD, WILM, *Bl.* [2] **25**, 251). Bei allmählichem Mischen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Diphenylamin in Toluol mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Phosgen in Toluol; man erwärmt das Gemisch 1/2 Stde. im Wasserbade (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 71). Beim Einleiten von Phosgen in die Lösung von Diphenylamin in Chloroform unter Zusatz von wasserfreiem Pyridin zur Bindung der abgespaltenen Salzsäure bei 0° (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 7). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85° (M., *B.* **8**, 1666). — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Diphenylamin, HCl und CO_2 (M., *B.* **9**, 397). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht N.N-Diphenyl-harnstoff (S. 429) (M., *B.* **9**, 397). Bei der Einw. eines Gemisches äquimolekularer Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und K_2CO_3 in wasserhaltigem Äther entstehen N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoff (S. 431) und ms-Oxy-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-

biuret $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot N(OH)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$ (S. 431) (C., *A. ch.* [8] 13, 72, 74). Läßt sich durch Behandlung mit Benzol und $AlCl_3$ in Benzoesäure-diphenylamid (S. 270) überführen; analog erfolgt die Reaktion mit Toluol, o- und m-Xylol (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2119). Liefert beim Erhitzen mit Phenol in Pyridin (HERZOG, *B.* 40, 1831) oder mit Kaliumphenolat in Alkohol (L., B., *B.* 20, 2122) im Wasserbade Diphenylcarbamidsäure-phenylester; analog verläuft die Reaktion mit anderen Phenolen. Verwendung dieser Reaktion zum Nachweis von Phenolen: HERZOG, *B.* 40, 1830; zur quantitativen Bestimmung von Phenolhydroxylgruppen: HE., HANCU, *B.* 41, 638. Mit Benzoesäure in Pyridin bei 100° wird Benzoesäurediphenylamid (S. 270) gebildet; in analoger Weise entsteht mit Zimtsäure Zimtsäurediphenylamid (HE., HA., *B.* 41, 636). Mit Diäthylamin in Chloroform entsteht N.N-Diäthyl-N'.N'-diphenyl-harnstoff (s. u.) (M., *B.* 9, 711). Beim Erwärmen mit Anilin auf 80° (STEINDORFF, *B.* 37, 964) oder mit Anilin in Chloroform auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 398) erhält man Triphenylharnstoff (s. u.). Beim Erhitzen mit Diphenylamin im geschlossenen Rohr auf 220° (M., *B.* 9, 710) oder in offenem Gefäß in Gegenwart von Zinkstaub (M., ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166, Anm. 2) erfolgt Bildung von Tetraphenylharnstoff (s. u.).

N.N-Diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{12}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (MICHLER, *B.* 9, 397). — Tafeln. Rhombisch (MEZ, *Z. Kr.* 35, 253). F: 189° (MI., *B.* 9, 397). D: 1,276 (MEZ). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Chloroform (MEZ). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1614,2 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 264). — Spaltet sich bei der trocknen Destillation in Cyansäure und Diphenylamin (MI., *B.* 9, 715). Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° oder bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd in Diphenylamin, CO_2 und NH_3 (MI., *B.* 9, 398). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine blaue Lösung (MI., *B.* 9, 397).

N.N-Diäthyl-N'.N'-diphenyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid in Chloroformlösung und Diäthylamin (MICHLER, *B.* 9, 711). — Blättrige Krystalle. F: 54°; leicht löslich in Alkohol (M.). — Verwendung als Campherersatz: CLAESSEN, D. R. P. 178133; *C.* 1907 I, 143.

Triphenylharnstoff $C_{19}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbamidsäurechlorid mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 70—80° (STEINDORFF, *B.* 37, 963). Beim Erhitzen der Lösung von Diphenylcarbamidsäurechlorid in Chloroform mit Anilin auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 398). Aus Phenylisocyanat und Diphenylamin (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Säulen und Tafeln. Monoklin prismatisch (MEZ, *Z. Kr.* 35, 254; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 308). F: 136° (MI., *B.* 9, 398). D: 1,243 (MEZ). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Phenylisocyanat und Diphenylamin (MI., *B.* 9, 715). Wird durch festes Kali in CO_2, Anilin und Diphenylamin gespalten (MI., *B.* 9, 399). Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen Carbanilid und Diphenylamin (MI., *B.* 9, 399). Durch Erhitzen mit PCl_5 auf 120—130° entsteht Chlorameisensäure-triphenylamidin (S. 448) (ST.).

Äthyl-triphenyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Äthylanilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). Beim Zusammenschmelzen von Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid (S. 422) mit Diphenylamin und etwas Zinkstaub (KAUFMANN, *B.* 14, 2185). — Nadeln. F: 80° (K.).

Tetraphenylharnstoff $C_{25}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und 2 Mol.-Gew. Diphenylamin im geschlossenen Rohr bei 200—220° (MICHLER, *B.* 9, 710). Beim allmählichen Leiten von $COCl_2$ auf Diphenylamincalcium bei —15° (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* 361, 56). — *Darst.* Man erhitzt einige Minuten lang Diphenylcarbamidsäurechlorid und Diphenylamin unter Zusatz von etwas Zinkstaub (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166, Anm. 2). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (MEZ, Z. *Kr.* 35, 256; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 353). F: 183° (MI.). Leicht löslich in siedendem Alkohol (MI.). D: 1,222 (MEZ). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 3075,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 264). — Zerfällt mit Salzsäure (D: 1,12) im Druckrohr bei 250° glatt in CO_2 und Diphenylamin (MI.). Verwendung als Campherersatz: CLAESSEN, D. R. P. 178133; *C.* 1907 I, 143. — $2C_{25}H_{20}ON_2 + FeCl_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 54—55° (PICKARD, KENYON, *Soc.* 91, 903).

a.a-Diphenyl-β-monothioallophansäure-O-benzylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{21}H_{18}O_2N_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylaminoformyl-isothiocyanat (S. 430) mit Benzylalkohol im Wasserbade (D., *Soc.* 75, 400). — Prismen (aus Alkohol). F: 141—142° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Alkohol.

c.c-Diphenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{14}H_{13}ON_3S = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenylaminoformyl-isothiocyanat und alkoh. Ammoniak (D., *Soc.* 75, 397). — Prismen. F: 183° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in verd. Kali.

a-Methyl-c.c-diphenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{15}H_{15}ON_3S = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylaminoformyl-isothiocyanat und Methylamin in wäßr. Alkohol (D., *Soc.* **75**, 396). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (korr.).

a-Äthyl-c.c-diphenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{16}H_{17}ON_3S = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylaminoformyl-isothiocyanat und Äthylamin (D., *Soc.* **75**, 396). — Prismen (aus Alkohol). F: 137—138° (korr.).

a.c.c-Triphenyl-monothiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{20}H_{17}ON_3S = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylaminoformyl-isothiocyanat in Cumollösung mit Anilin in Benzollösung (D., *Soc.* **75**, 394). — Nadeln (aus Aceton). F: 163—163,5° (korr.) (D.), 167—168° (JOHNSON, LEVY, *Am.* **38**, 460). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, schwer in CS_2, ziemlich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol und Chloroform (D.).

Diphenylaminoformyl-isothiocyanat, Diphenylaminoformyl-thiocarbimid $C_{14}H_{10}ON_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot N:CS$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylcarbamidsäurechlorid mit $Hg(SCN)_2$ in Cumollösung (DIXON, *Soc.* **75**, 393). Beim Erhitzen von Diphenylaminoformyl-thiocyanat (S. 431) auf 138—141° (JOHNSON, LEVY, *Am.* **38**, 460). — Nur als dicker, nicht krystallisierender Firnis erhalten. Vereinigt sich mit Aminen zu trisubstituierten Thiobiureten, so z. B. mit Methylamin zu a-Methyl-c.c-diphenyl-monothiobiuret (s. o.) (D.).

ω.ω-Diphenyl-ureidoessigsäure, N-Diphenylaminoformyl-glycin, ω.ω-Diphenyl-hydantoinsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin (Bd. IV, S. 333) und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Acetonlösung bei Gegenwart von Natronlauge (NEUBERG, MANASSE, *B.* **36**, 2365). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 144,5°.

Diphenylcarbamidsäure-nitril, Diphenylcyanamid $C_{13}H_{10}N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CN$. *B.* Aus N.N-Diphenyl-thioharnstoff und ammoniakalischer Silberlösung (WERNER, *Chem. N.* **65**, 249). Aus Diphenylamin im geschlossenen Gefäß bei 60—70° und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **33**, 1450). — Prismen (aus Alkohol). F: 73—74° (W.). Kp_{60}: 235—240° (v. B., *B.* **33**, 1451). — Liefert beim Erhitzen mit Salmiak eine gelbe basische Verbindung vom Schmelzpunkt 52° (v. B., *B.* **33**, 2725). Reagiert mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung unter Bildung von N'-Oxy-N.N-diphenyl-guanidin (S. 431) (v. B., SCHWARZ, *B.* **36**, 3662). Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 160—170° entsteht N.N.N'-Triphenyl-guanidin (s. u.), mit salzsaurem Diphenylamin auf 170—180° N.N.N'.N'-Tetraphenyl-guanidin (s. u.) (v. B., *B.* **33**, 2724, 2725).

Trimeres Diphenylcyanamid, Hexaphenylmelamin $C_{39}H_{30}N_6 = (C_6H_5)_2N\cdot C{<}^{N\cdot C[N(C_6H_5)_2]}_{N:C[N(C_6H_5)_2]}{>}N$ s. Syst. No. 3968.

N.N.N'-Triphenyl-guanidin, β-Triphenylguanidin $C_{19}H_{17}N_3 = (C_6H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $(C_6H_5)_2N\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylcyanamid $C_6H_5\cdot NH\cdot CN$ (S. 368) und salzsaurem Diphenylamin bei 100—125° (WEITH, SCHRÖDER, *B.* **8**, 295). Beim Erhitzen von Diphenylcyanamid mit salzsaurem Anilin auf 160—170° (v. BRAUN, *B.* **33**, 2725). — Tafeln. F: 131° (W., SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol (W., SCH.). Färbt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure violett (W., SCH.). Konzentrierte Salzsäure bewirkt bei 260—270° Spaltung in CO_2, Anilin und Diphenylamin (W., SCH.). Ebenso wirkt Kalihydrat bei 260° (W., SCH.). Zerfällt mit CS_2 bei 150—160° in Phenylsenföl, Diphenylamin und Rhodanwasserstoffsäure (W., SCH.). — $C_{19}H_{17}N_3 + HCl + H_2O$. Dicke, tafelförmige bis prismatische Krystalle. 100 Tle. Wasser von 23° lösen 28,4 Tle. wasserfreie Substanz (W., SCH.). — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisches Pulver (W., SCH.).

α-Triphenylguanidin $C_{19}H_{17}N_3 = (C_6H_5\cdot NH)_2C:N\cdot C_6H_5$ s. S. 451.

N.N.N'.N'-Tetraphenyl-guanidin $C_{25}H_{21}N_3 = (C_6H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Leiten von Chlorcyan in Diphenylamin bei 150—170° (WEITH, *B.* **7**, 843). Beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Diphenylcyanamid auf 170—180° (v. BRAUN, *B.* **33**, 2724). — *Darst.* Man leitet Chlorcyan durch Diphenylamin bei 150—170°, löst das Produkt in Alkohol, versetzt mit Salzsäure und gießt dann in Wasser, wodurch unverändertes Diphenylamin ausfällt; das eingeengte Filtrat gibt beim Erkalten Krystalle von salzsaurem Tetraphenylguanidin (WEITH, *B.* **7**, 843). — Aus der Lösung des Salzes wird die freie Base durch Natron als ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag erhalten, der nach kurzer Zeit auf $^1/_{10}$ seines Volumens zusammenschrumpft (W.). Rhombische (KENNGOTT, *B.* **7**, 844) Pyramiden (aus Ligroin). F: 130—131° (W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (W.). Einsäurige Base; die Salze sind meist schwer löslich in Wasser (W.). — Zerfällt mit festem Kali bei 200° in Ammoniak, CO_2 und Diphenylamin; ebenso mit konz. Salzsäure bei 330—340° (W.). Liefert beim Erhitzen mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 270° Tetraphenylthioharnstoff (S. 432) (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* **15**, 1530). — $C_{25}H_{21}N_3 + HCl + 5H_2O$. Tafeln. Zerfällt beim Erhitzen auf 280—300° in salzsaures Diphenylamin und trimeres

Diphenylcyanamid (Syst. No. 3988) (W.). — $2C_{25}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (W.). — $C_{25}H_{21}N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W.).

N.N-Diphenyl-N'-guanyl-guanidin, ω.ω-Diphenyl-biguanid, β-Diphenylbiguanid $C_{14}H_{15}N_5 = (C_6H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) für sich oder in alkoh. Lösung (EMICH, *M.* **12**, 20). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 160—162°. Leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Kalk wird Diphenylamin abgespalten. — $C_{14}H_{15}N_5 + HNO_3$. Prismen. Schmilzt unter Schäumen bei 201—203°. — $2C_{14}H_{15}N_5 + 3H_2SO_4$. Nadeln.

α-Diphenylbiguanid $C_{14}H_{15}N_5 = (C_6H_5\cdot NH)_2C:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen s. S. 371.

Diphenylcarbamidsäure-hydroxylamid, N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $(C_6H_5)_2N\cdot C(OH):N\cdot OH$. *B.* Man übergießt das fein pulverisierte Gemisch von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. K_2CO_3 mit der äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbamidsäurechlorid, setzt einige Kubikzentimeter Wasser hinzu und schüttelt ½ Stunde lang (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 72). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 135°. Löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther. Erzeugt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine intensiv blaue, auf Zusatz von Salzsäure verschwindende Färbung. Indifferent gegen FEHLINGsche Lösung. Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure in Diphenylamin, Hydroxylamin und CO_2 zersetzt. Liefert mit Acetaldehyd 2 Verbindungen der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_3N_2$ (s. u.). — $NaC_{13}H_{11}O_2N_2 + H_2O$. *B.* Aus N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoff und Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung (C., *A. ch.* [8] **13**, 80). Weißer Niederschlag, löslich in Wasser.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_3N_2$ vom Zersetzungspunkt 129—130°. *B.* Durch Auflösen von N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoff in frisch dargestelltem Acetaldehyd bei −15° (C., *A. ch.* [8] **13**, 76). — Pulver. Zersetzt sich bei 129—130°. Unlöslich in überschüssigem Acetaldehyd. Zerfällt in Gegenwart von Wasser, Alkohol, Eisessig, siedendem Benzol und siedendem Äther, ebenso beim Erhitzen im Vakuum auf 50° in seine Komponenten.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_3N_2$ vom Zersetzungspunkt 152°. *B.* Durch Auflösen von N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoff in Acetaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur und Verdunstenlassen des Lösungsmittels (C., *A. ch.* [8] **13**, 77). — Prismen. Zersetzt sich bei 152°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ schwach gefärbt. Zersetzt sich beim Erhitzen mit den üblichen Lösungsmitteln, vor allem mit Alkohol.

N'-Diphenylaminoformyloxy-N.N-diphenyl-harnstoff $C_{26}H_{21}O_3N_3 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$ oder vielleicht **ms-Oxy-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-biuret** $C_{26}H_{21}O_3N_3 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot N(OH)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung des N'-Oxy-N.N-diphenyl-harnstoffs aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und äquimolekularem Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und K_2CO_3 in wasserhaltigem Äther (C., *A. ch.* [8] **13**, 72, 74). — Rosafarbene Prismen (aus Toluol). Zersetzt sich bei 160°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, schwer in kaltem Eisessig, leichter in heißem Eisessig.

N'-Oxy-N.N-diphenyl-guanidin, N.N-Diphenyl-harnstoff-oxim $C_{13}H_{13}ON_3 = (C_6H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $(C_6H_5)_2N\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Aus Diphenylcyanamid und Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **36**, 3662). — Krystalle. F: 161°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Wird durch Säuren unter Druck oberhalb 100° unter Bildung von Diphenylamin gespalten. — $C_{13}H_{13}ON_3 + HCl$. F: 169—170°. — Pikrat. F: zwischen 165—182°.

Diphenylaminoformyl-thiocyanat, Diphenylaminoformyl-rhodanid $C_{14}H_{10}ON_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen einer Lösung von 20 g Diphenylcarbamidsäurechlorid in 50 ccm 95%igem Alkohol mit 10 g trocknem KCNS im Wasserbade (JOHNSON, LEVY, *Am.* **38**, 458). — Prismen (aus Alkohol). F: 138°. Lagert sich beim Erhitzen auf 138—141° in Diphenylaminoformyl-isothiocyanat (S. 430) um. Wird durch Ammoniak oder Anilin nicht verändert. Bei der Einw. von Monothiobenzoesäure entstehen [Diphenylmonothiocarbamidsäure]-[benzoylmonothiocarbamidsäure]-anhydrid (S. 432), Benzoesäurediphenylamid und Kohlenstoffoxysulfid.

Diphenylthiocarbamidsäure-S-guanylester $C_{14}H_{13}ON_3S = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus molekularen Mengen Thioharnstoff und Diphenylcarbamidsäurechlorid beim Erhitzen auf 134° (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 142). — $C_{14}H_{13}ON_3S + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 182—183° (Zers.). Zerfällt mit Alkali unter Bildung von Diphenylamin. — $C_{14}H_{13}ON_3S + HNO_3$. Schiefe Prismen (aus Wasser). F: 176—177°. — Pikrat. Gelbe Nadeln.

[Diphenylmonothiocarbamidsäure]-[benzoylmonothiocarbamidsäure]-anhydrid, [Diphenylcarbamidsäure]-[benzoyldithiocarbamidsäure]-anhydrid $C_{21}H_{16}O_2N_2S_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylaminoformyl-thiocyanat (S. 431) bei der Einw. von Thiobenzoesäure im Wasserbade (JOHNSON, LEVY, *Am.* **38**, 458). — Kanariengelbe Prismen (aus Benzol). F: 128—129°. Sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in Alkalien.

Bis-diphenylaminoformyl-disulfid $C_{26}H_{20}O_2N_2S_2 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot S-]_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und N.N'-Dimethyl-thiuramdisulfid (Bd. IV, S. 72) in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. BRAUN, *B.* **39**, 2273). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol.

N.N-Diphenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus rhodanwasserstoffsaurem Diphenylamin durch Umlagerung (WERNER, *Chem. N.* **95**, 249; *B.* **29** Ref., 607). Aus N.N-Diphenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Natriumhydroxyd (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 690). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 212° bis 213° (korr.) unter Aufschäumen zu einer grünen Flüssigkeit (D., T.). Oxydiert sich mit Schwefelchlorür in Chloroformlösung zu 2-Imino-3-phenyl-benzthiazolin (Syst. No. 4278) (DOST, *B.* **39**, 1015; vgl. V. MEYER, P. JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Bd., 3. Teil [Berlin—Leipzig 1920], S. 1543). Gibt mit Essigsäureanhydrid N.N-Diphenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (D., T.).

Triphenylthioharnstoff $C_{19}H_{16}N_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylamin und Phenylsenföl bei 280° (GEBHARDT, *B.* **17**, 2092). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°; wenig löslich in kaltem Alkohol (G., *B.* **17**, 2092). — Zerfällt beim Kochen mit Anilin in Thiocarbanilid und Diphenylamin (G., *B.* **17**, 3036).

Tetraphenylthioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N.N'.N'-Tetraphenyl-guanidin (S. 430) mit CS_2 auf 260—270°; das Produkt wird mit CS_2 (oder Äther) behandelt, die erhaltene Lösung verdunstet und der Rückstand aus Benzol und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* **15**, 1531). Entsteht auch beim Vermischen der äther. Lösungen von Diphenylamin und $CSCl_2$ (BERGREEN, *B.* **21**, 340). — Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 194,5—195,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther, sehr wenig in kaltem Alkohol (BERN., F.). Unlöslich in Kalilauge, unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure (BERN., F.). — Entwickelt bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure Diphenylamin (BERN., F.). Wird durch HgO oder alkal. Bleilösung nicht entschwefelt, wohl aber durch Natriumamalgam (BERN., F.). Jod wirkt nicht ein (BERN., F.). Beim Erhitzen mit Anilin entweicht kein H_2S (BERN., F.).

N.N-Diphenyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) und Diphenylamin in siedendem Benzol (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 689). Aus N.N-Diphenyl-thioharnstoff und Essigsäureanhydrid im Wasserbade (D., T., *Soc.* **93**, 690). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Gibt bei der Destillation im Vakuum Acetylthiocarbimid. Liefert beim Kochen mit alkoh. Natriumhydroxyd N.N-Diphenyl-thioharnstoff. Wird durch alkal. Bleilösung oder Silberlösung langsam entschwefelt.

N.N-Diphenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus Benzoylthiocarbimid (Bd. IX, S. 222) und Diphenylamin in Benzol (D., T., *Soc.* **93**, 693). — Weißes mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol oder Aceton). F: 135° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser.

N.N-Diphenyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N.N-Diphenyl-thioharnstoff-N'-carbonsäuremethylester, $N^a.N^a$-Diphenyl-monothioallophansäure-methylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{15}H_{14}O_2N_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Diphenylamin in heißem Benzol (D., T., *Soc.* **93**, 697). — Prismen (aus Alkohol). F: 128—129° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Benzol.

N.N-Diphenyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N.N-Diphenyl-thioharnstoff-N'-carbonsäureäthylester, $N^a.N^a$-Diphenyl-monothioallophansäure-äthylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{16}H_{16}O_2N_2S = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Aus Carbäthoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Diphenylamin in Benzol (D., T., *Soc.* **93**, 698). — Prismen. F: 125—125,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Benzol und heißen Alkalien.

Verbindung $C_{15}H_{11}ON_4S_3P = (C_6H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot PO(NCS)_2$. *B.* Bei der Einw. von Diphenylamin auf das aus Kalium- oder Ammoniumrhodanid und $POCl_3$ gewonnene Phosphortrirhodanid bezw. Phosphoryltristhiocarbimid (Bd. III, S. 172) in Benzol (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 2161). — Schwach gelbe mikroskopische Nadeln. F: 140—141°. Wird leicht hydrolysiert zu N.N-Diphenyl-thioharnstoff, 2 Mol. Rhodanwasserstoff und Phosphorsäure.

S-Äthyl-N.N-diphenyl-N'-benzyl-isothioharnstoff $C_{22}H_{20}ON_2S = (C_6H_5)_2N\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und Diphenylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 414). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 142°.

N.N-Diphenyl-S-benzyl-isothioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = (C_6H_5)_2N\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N.N-Diphenyl-thioharnstoff und Benzylchlorid (WERNER, *Chem. N.* **95**, 249; *B.* **26** Ref., 607). — F: 125°. — $C_{20}H_{18}N_2S + HCl$. Nadeln. F: 182—183°.

N-[β-Anilinoformyloxy-äthyl]-N-anilinoformyl-anilin, N-[β-Anilinoformyloxy-äthyl]-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{22}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. β-Anilino-äthylalkohol (S. 182) und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat im Wasserbade (GAULT, *Bl.* [4] **3**, 370). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136—137°.

Methylen-bis-[N.N'-diphenyl-harnstoff] $C_{27}H_{24}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N.N'-Diphenyl-methylendiamin in trocknem Benzol oder Äther und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 283; SE., SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 496). — Nadeln. F: 222° (korr.) (Zers.) (SE., SH.). Fast unlöslich in Benzol und Petroläther; löslich in Äther und Chloroform; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton (SE., SH.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Anilin und Carbanilid (SE., SH.). Wird durch Wasser zu Formaldehyd und Carbanilid verseift (SE., SH.).

Methylen-bis-[N.N'-diphenyl-thioharnstoff] $C_{27}H_{24}N_4S_2 = [C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N.N'-Diphenyl-methylendiamin in trocknem Äther oder Benzol und 2 Mol.-Gew. Phenylsenföl bei gewöhnlicher Temperatur (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 498). — Prismen. F: 141—142° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, löslich in Äther, Petroläther und Benzol. Wird beim Kochen mit Alkohol verseift.

N-[γ-Oxo-n-amyl]-N.N'-diphenyl-harnstoff, Äthyl-[β-(N.N'-diphenyl-ureido)-äthyl]-keton $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen der äther. Lösung von Äthyl-[β-anilino-äthyl]-keton (S. 214) mit Phenylisocyanat (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 660). — Krystalle (aus Essigester). F: 76—77°.

N-[γ-Oxo-n-hexyl]-N.N'-diphenyl-harnstoff, [β-(N.N'-Diphenyl-ureido)-äthyl]-propyl-keton $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Anilino-äthyl]-propyl-keton (S. 215) in äther. Lösung und Phenylisocyanat (B., M., *Bl.* [4] **3**, 661). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108°.

Phenyl-formyl-carbamidsäure-äthylester, N-Formyl-carbanilsäure-äthylester, Phenyl-formyl-urethan $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben salzsaurem N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 237) beim Behandeln von Formanilid (S. 230) mit Chlorameisensäureäthylester (WHEELER, METCALF, *Am.* **19**, 223). Wird leichter dargestellt durch Einw. von Isoformanilid-O-äthyläther $C_6H_5\cdot N:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. 235) mit etwas über 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester; man läßt das Produkt über CaO stehen (WH., M.). — Flüssig. Kp_{15}: 149—151°. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien zunächst in Ameisensäure und Phenylurethan. Phenylhydrazin erzeugt sofort N'-Formyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 2009).

N.N'-Diphenyl-N-formyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Formanilid und Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr im Wasserbad (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2480). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 103—104°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther. Geht durch Kochen mit konz. Salzsäure in N.N'-Diphenyl-harnstoff über.

N.N'-Diphenyl-N-anilinoformyl-formamidin $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot N(CH:N\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen eines Gemisches gleicher Teile von N.N'-Diphenyl-formamidin und Phenylisocyanat im verschlossenen Gefäß im Wasserbade (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **73**, 109). — Helle prismatische Krystalle (aus Ligroin). F: 104°. Sehr leicht löslich in den üblichen Solvenzien in der Wärme, leicht in siedendem Ligroin. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Bildung von N.N'-Diphenyl-harnstoff. Bildet mit siedendem

verdünntem Alkohol N.N'-Diphenyl-formamidin zurück. Gibt beim Behandeln mit Anilin N.N'-Diphenyl-harnstoff; mit p-Chlor-anilin entsteht N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1670).

Phenyl-acetyl-carbamidsäure, N-Acetyl-carbanilsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Überleiten von CO_2 über die Natriumverbindung des Acetanilids (SEIFERT, *B.* **18**, 1358). — Das Natriumsalz ist ein Krystallpulver. Es verliert schon unter 100° CO_2; beim Erhitzen auf 110° entsteht etwas malonanilsaures Natrium $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2Na$. Zerfällt beim Schütteln mit Wasser + Äther in Acetanilid und $NaHCO_3$.

Äthylester, Phenyl-acetyl-urethan $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenylurethan (S. 320) mit Acetylchlorid (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 378). — Öl. Kp: 142—143°. Gibt mit Phenylhydrazin N'-Acetyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 2009).

N-Phenyl-N-acetyl-harnstoff $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf O-Methyl-N-phenyl-N-acetyl-isoharnstoff (s. u.) (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 432). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 167°.

N.N'-Diphenyl-N-acetyl-harnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Carbodiphenylimid (S. 449) und Eisessig in Ligroin (SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 261; BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 536). In geringer Menge bei längerem Erhitzen von Acetanilid und Phenylisocyanat im Wasserbade (BU., BL., P., *J. pr.* [2] **79**, 538). — Durchsichtige Blätter (aus verd. Alkohol). F: 105° (SCH.), 106,5° (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* **35**, 1877). — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Phenylisocyanat und Acetanilid (BU., BL., P.).

O-Methyl-N-phenyl-N-acetyl-isoharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot CH_3):NH$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf die ätherische, mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge versetzte Lösung von O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff (S. 366), neben O-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isoharnstoff (S. 367) (BRUCE, *Am. Soc.* **29**, 430, 432). — Prismen (aus Petroläther). F: 102°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol, löslich in Äther; schwer löslich in Petroläther. Lagert sich allmählich in O-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isoharnstoff um. — $C_{10}H_{12}O_2N_2 + HCl$.

Phenyl-acetyl-thiocarbamidsäure-O-methylester, N-Acetyl-thiocarbanilsäure-O-methylester, Phenyl-acetyl-monothiourethylan $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Thiocarbanilsäure-O-methylesters (S. 386) mit Acetylchlorid in Benzol (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 437). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 47—49°. Wird durch HgO entschwefelt. Gibt beim Erwärmen mit Anilin Acetanilid und Thiocarbanilsäure-O-methylester.

N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 271. — *B.* Aus Phenylthioharnstoff (S. 388) und Acetanhydrid bei kurzem Erwärmen (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3658). Bei der Einw. von Calciumcarbonat oder Natriumäthylat auf N-Phenyl-S-acetyl-isothioharnstoff (S. 410) in absol. Alkohol (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 132). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 139° unter Übergang in N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (S. 400) (HU.). Löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser (HU.). Spaltet sich durch starkes Alkali in Acetanilid und Rhodanwasserstoffsäure (HU.). Durch verd. Alkali entsteht eine Lösung, aus der Säuren N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff fällen (HU.). HgO entschwefelt (unter Umlagerung) zu N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff (S. 355) (HU.). Liefert mit Methyljodid das Hydrojodid des S-Methyl-N-phenyl-N-acetyl-isothioharnstoffs (S. 435) (WHEELER, *Am.* **27**, 277).

N.N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 8 g Acetylchlorid in die Lösung von 25 g N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in 100 ccm Pyridin (DENINGER, *B.* **29**, 1322). Neben Phenylsenföl und Acetanilid beim Erwärmen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit Acetanhydrid im Wasserbad bis zu erfolgter Lösung (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3655). Aus Carbodiphenylimid (S. 449) und Thioessigsäure in Ligroin (SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 262). — Säulen (aus Alkohol). F: 96° (H., *B.* **32**, 3655). In 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd löslich; die Lösung spaltet sich beim Eindampfen in Acetanilid und Phenylsenföl (H., *B.* **32**, 3656). Auch in Ammoniak löslich (H., *B.* **32**, 3656). Wird durch Blei- oder Silberlösung leicht entschwefelt (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 690). Wird von Brom in Chloroform in eine Verbindung $C_{15}H_{15}ON_2Br_3S$ (S. 435) übergeführt (H., *B.* **36**, 3128; vgl. *B.* **34**, 3136). — $Hg(C_{15}H_{13}ON_2S)_2$. *B.* Beim Lösen von HgO in der wäßr.-alkoh. Lösung des N.N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoffs (H., *B.* **32**, 3656). Schweres Krystallpulver. — $C_{15}H_{14}ON_2S + HgCl_2$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoff und $HgCl_2$ in alkoh. Lösung (H., *B.* **32**, 3656). Schwer lösliche Krystalle.

Verbindung $C_{15}H_{15}ON_2Br_3S$. *B.* Man fügt allmählich 28 g Brom zu einer Lösung von 14 g N.N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoff in 100 g Chloroform, erhitzt kurze Zeit im Wasserbade und läßt 3 Stdn. stehen (HUGERSHOFF, *B.* **34**, 3136; **38**, 3128). — Stäbchen. F: 167° (Zers.) (H., *B.* **34**, 3136). Wird von Natronlauge oder von wäßr. schwefliger Säure in die Verbindung $C_{15}H_{12}ON_2S$ (Syst. No. 4278) von der Konstitution $C_6H_4\langle^{N(CO\cdot CH_3)}_{S}\rangle C:N\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_4\langle^{N}_{S}\rangle C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ übergeführt (H., *B.* **34**, 3138; **38**, 3128); beim Erwärmen mit Wasser entsteht ein Bromderivat dieser Verbindung $C_{15}H_{11}ON_2BrS$ (Syst. No. 4278) (H., *B.* **34**, 3141; **36**, 3128).

S-Methyl-N-phenyl-N-acetyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(S\cdot CH_3):NH$. *B.* Aus S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 407) und Acetylchlorid in Äther unter Kühlung (WHEELER, *Am.* **27**, 276). — Farblose Prismen. F: 85—86°. Geht bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Dampfbad in S-Methyl-N-phenyl-N'-acetyl-isothioharnstoff (S. 408) über. Wird durch Alkali zersetzt unter Bildung von Thiocyansäuremethylester (Bd. III, S. 175) und Acetanilid. — $C_{10}H_{12}ON_2S + HI$. *B.* Beim Leiten von HI in die äther. Lösung von S-Methyl-N-phenyl-N-acetyl-isothioharnstoff oder aus N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 434) und Methyljodid (WH., *Am.* **27**, 277). Farblose Tafeln und Prismen. Schmilzt bei 152° unter Schäumen zu roter Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Wird durch verd. Alkali sofort zersetzt unter Bildung von Thiocyansäure-methylester und Acetanilid.

N.N'-Diphenyl-N-propionyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Propionsäureanhydrid bei kurzem Erwärmen im Wasserbade (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3657). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93,5°.

N.N' - Diphenyl - N - isovaleryl - thioharnstoff $C_{18}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot N[CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Isovaleriansäureanhydrid (HU., *B.* **32**, 3658). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83°.

N-Phenyl-N-palmitoyl-thioharnstoff $C_{23}H_{38}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln des Hydrochlorids des N-Phenyl-S-palmitoyl-isothioharnstoffs (S. 410) mit Calciumcarbonat in Alkohol (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 923). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 74°. — Alkali spaltet HCNS ab. Geht beim Erwärmen in N-Phenyl-N'-palmitoyl-thioharnstoff (S. 401) über.

Phenyl - benzoyl - carbamidsäure - äthylester, N - Benzoyl - carbanilsäure - äthylester, Phenyl-benzoyl-urethan $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäure-phenyliminoäthyläther (S. 446) auf Silberbenzoat in Äther im Wasserbade oder durch Einw. von N-Phenyl-benziminoäthyläther (S. 272) auf Chlorameisensäureäthylester im geschlossenen Rohr bei 120—140° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 35). — Prismen (aus Alkohol). F: 67—68°. Gibt mit alkoh. Natronlauge Benzoesäure und Phenylurethan.

N-Phenyl-N-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus O-Methyl-N-phenyl-N-benzoyl-isoharnstoff (s. u.) durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom (MC KEE, *Am.* **26**, 232). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 146°.

N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-harnstoff $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff in Benzollösung und Benzoylchlorid (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 182). Aus Carbodiphenylimid (S. 449) und Benzoesäure in Benzol (SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 262). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (D.), 129—130° (SCH.). Zersetzt sich bei 200° (SCH.) in Benzanilid und Phenylisocyanat (D.).

N.N' - Diphenyl - N.N' - dibenzoyl - harnstoff $C_{27}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetraphenylglyoxalon (Syst. No. 3572) mit Chromsäureanhydrid in Eisessig im Wasserbade (BILTZ, *A.* **368**, 220). — Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Wird durch Kochen mit alkoholischer 20%iger Kalilauge verseift unter Bildung von Benzanilid und Benzoesäure.

Benzoesäure-phenylureid-oxim $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Benzoesäureanilidoxim und Kaliumcyanat in konz. wäßr. Lösung (MÜLLER, *B.* **19**, 1671). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—167°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

O-Methyl-N-phenyl-N-benzoyl-isoharnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(O\cdot CH_3):NH$. *B.* Aus O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff und Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Kalilauge, neben O-Methyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (S. 367) (MC KEE, *Am.* **26**, 230, 232). — Krystalle. F: 64—65°.

N-Benzoyl-N-cyan-anilin, Phenyl-benzoyl-cyanamid $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung von Phenylcyanamid mit Benzoylchlorid (FROMM, *B.* **28**, 1306). Aus ω-Phenyl-thiohydantoinsäure (S. 405) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (RIZZO, *G.* **28** II, 69). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 124° (R.), 118° (FR.).

Phenyl-benzoyl-monothiocarbamidsäure, N-Benzoyl-monothiocarbanilsäure $C_{14}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot SH$. *B.* Aus Thiobenzoesäure und Phenylisocyanat in Benzol (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 446). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—99° (Zers.). Liefert beim Erhitzen COS und Benzanilid.

Phenyl-benzoyl-thiocarbamidsäure-S-methylester, N-Benzoyl-thiocarbanilsäure-S-methylester, Phenyl-benzoyl-monothiourethylan $C_{15}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monothiokohlensäure-dimethylester-anil $C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_3$ (S. 459) und Benzoylchlorid bei 150° (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 436). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93°. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Benzanilid.

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester, Phenyl-thiobenzoyl-monothiourethan $C_{16}H_{15}ONS_2 = C_6H_5\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. JAMIESON, *Am. Soc.* **28**, 177. — *B.* Durch 4—5-stdg. Erwärmen von Benzoesäure-phenylimid-chlorid mit Kaliumäthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) in Benzol im Wasserbade (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2471) oder bei gewöhnlicher Temperatur (J., *Am. Soc.* **28**, 180). — Granatrote Prismen (aus Alkohol + Äther), Prismen oder Tafeln (aus Essigester). Triklin pinakoidal (POGGENPOHL, *Z. Kr.* **43**, 74; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 172). F: 98—98,5° (TSCH.). Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser (TSCH.). Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kali tritt Spaltung in Benzoesäure, Anilin, Alkohol und CS_2 ein (TSCH.). Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht als Hauptprodukt Thiobenzanilid (J.). Bei Einw. von konz. Ammoniak entsteht etwas Phenyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (J.).

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-l-menthylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-l-menthylester $C_{24}H_{29}ONS_2 = C_6H_5\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_{19}$. Zur Konstitution vgl. JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 177. — *B.* Durch Erwärmen von Benzoesäure-phenylimid-chlorid mit [l-menthyl]-xanthogensaurem Natrium (Bd. VI, S. 37) in Benzol TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2471; Ж. **35**, 1138). — Orangerote verfilzte Nadeln. F: 105—106° (TSCH.). Schwer löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol (TSCH.).

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-Dl-fenchylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-Dl-fenchylester $C_{24}H_{27}ONS_2 = C_6H_5\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. Zur Konstitution vgl. JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 177. — *B.* Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid und [Dl-fenchyl]-xanthogensaurem Natrium in Benzol im Wasserbade (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2472). — Rotbraune Nadeln (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (v. FEDOROW, ARTEMJEW, *Z. Kr.* **46**, 217). F: 84—85° (TSCH.).

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-bornylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-bornylester $C_{24}H_{27}ONS_2 = C_6H_5\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. Zur Konstitution vgl. JAMIESON, *Am. Soc.* **28**, 177.

a) Derivat des d-Borneols. *B.* Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid und [d-bornyl]-xanthogensaurem Natrium (Bd. VI, S. 80) in Benzol im Wasserbade (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2472; Ж. **36**, 1049). — Rote Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 87—88° (TSCH.).

b) Derivat des l-Borneols. *B.* Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid und [l-bornyl]-xanthogensaurem Natrium (Bd. VI, S. 84) in Benzol im Wasserbade (TSCH., *B.* **35**, 2472; Ж. **36**, 1049). — Rote Prismen (aus Äther + Alkohol). Monoklin sphenoidisch (MOLTSCHANOW, *Z. Kr.* **43**, 72). F: 87—88° (TSCH.).

c) Derivat des dl-Borneols. *B.* Beim Vermischen gleicher Gewichtsteile der beiden opt.-akt. Bornylester (TSCH., *B.* **35**, 2472). — Rote Krystalle. F: 89—90° (TSCH., *B.* **35**, 2472; Ж. **36**, 1049).

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-benzylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-benzylester $C_{21}H_{17}ONS_2 = C_6H_5\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 177. — *B.* Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid und benzylxanthogensaurem Natrium (Bd. VI, S. 438) in Benzol (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2472). — Ponceaurote Nadeln. F: 72—73° (TSCH.).

N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-thioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (S. 449) und Thiobenzoesäure (SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 262). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Geht bei weiterer Benzoylierung in N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-thioharnstoff (s. u.) über.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-thioharnstoff $C_{27}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 22 ccm Benzoylchlorid in die

Lösung von 20 g N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in 50 ccm Pyridin (DENINGER, *B.* **28**, 1322). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160,5°.

S-Methyl-N-phenyl-N-benzoyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(S \cdot CH_3):NH$. *B.* Aus S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff und Benzoylchlorid in Äther (WHEELER, *Am.* **27**, 278). — Weiße Nadeln. F: 86°. — Lagert sich beim Erhitzen und schon bei Umkrystallisation aus Alkohol in S-Methyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff (S. 408) um. Wird durch Alkali zersetzt unter Bildung von Benzanilid und Thiocyansäuremethylester.

N-Phenyl-S-benzyl-N-benzoyl-isothioharnstoff $C_{21}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):NH$. *B.* Beim Zusammenbringen von N-Phenyl-S-benzyl-isothioharnstoff (S. 409) und Benzoylchlorid in Äther und Abdampfen der Lösung (WHEELER, *Am.* **27**, 279). — F: 92—92,5°. Lagert sich beim Erhitzen oder Umkrystallisieren aus Alkohol in N-Phenyl-S-benzyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff (S. 409) um. Bei Einw. von Alkali entstehen Benzanilid und Thiocyansäurebenzylester (Bd. VI, S. 460).

N-Phenyl-N-phenacetyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln der alkoh. Lösung des Hydrochlorids des N-Phenyl-S-phenacetyl-isothioharnstoffs (S. 410) mit überschüssigem Calciumcarbonat (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 925). — Prismen (aus Alkohol). F: 113—114° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Chloroform. — Geht bei längerem Erhitzen auf 110° in N-Phenyl-N'-phenacetyl-thioharnstoff (S. 402) über. Liefert bei Kochen mit Alkali Thiocyansäure. Beim Kochen mit alkal. Bleilösung wird der Schwefel zum Teil abgespalten.

Phenyl-äthoxalyl-carbamidsäure-äthylester, N-Äthoxalyl-carbanilsäure-äthylester, Phenyl-äthoxalyl-urethan $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylurethans in Äther und Oxalsäure-äthylester-chlorid (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3683). — Prismen (aus Aceton + Petroläther). Sintert bei 64°; schmilzt bei 68°. Kp_{8-9}: 188—190°. Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, Äther und Benzol, leicht in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

N.N'-Diphenyl-N-anilinothioformyl-monothiooxamid $C_{21}H_{17}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. S. 397.

N-Phenyl-N-[diäthyl-cyan-acetyl]-harnstoff $C_{14}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Diäthylcyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 689), Phenylharnstoff, Natrium und Alkohol in der Kälte (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 345). — Prismen. F: 156°. Löslich in heißem Alkohol. Beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung im geschlossenen Rohr auf 130—150° entsteht Diäthylcyanessigsäure-anilid neben NH_3 und CO_2.

Maleinsäure-mono-[N.N'-diphenyl-thioureid], N.N'-Diphenyl-monothiomaleinursäure $C_{17}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit Thiocarbanilid auf 95° (DUNLAP, *Am.* **21**, 530). — Prismen (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Wasser.

e) Phenylisocyanat (Carbanil) und seine Derivate.

Kohlensäuremonoanil, Carbanil, Phenylisocyanat, Phenylcarbonimid $C_7H_5ON = C_6H_5 \cdot N:CO$.

Bildung.

Beim Versetzen einer Lösung von Benzoldiazoniumsulfat mit KCNO und dann mit Kupferpulver (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **23**, 1225; **25**, 1086). Bei der Destillation von Carbanilsäureäthylester mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* **3**, 655). Durch Einw. von Natriumnitrit auf Phenylharnstoff bei Gegenwart eines großen Überschusses von verd. Salzsäure, unterhalb 10° (DOHT, HAAGER, *M.* **24**, 851). Beim Erhitzen von Carbanilid mit P_2O_5 (Ho., *A. ch.* [3] **54**, 202; *J.* **1858**, 348; *B.* **3**, 653). Aus N.N'-Diphenyl-N-acetyl-harnstoff (S. 434) bei der Destillation im Vakuum (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 536). Aus ω.ω'-Diphenylbiuret (S. 359) oder ms.ω-Diphenyl-biuret (S. 466) in einem Strom von trocknem HCl (Ho., *B.* **4**, 266). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit HgO auf 170° (KÜHN, LIEBERT, *B.* **23**, 1536). Bei der Destillation von Oxanilsäurechlorid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot COCl$ (S. 283) (ASCHAN, *B.* **23**, 1825). Bei der Destillation des Oxanilids für sich oder besser mit P_2O_5 (Ho., *A.* **74**, 35).

Bei der Destillation von 1.3-Diphenyl-parabansäure-imid-(2) (Melanoximid) $HN:C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5) \cdot CO \\ \diagdown N(C_6H_5) \cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) (Ho., *A.* **74**, 9). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N-

formyl-hydroxylamin (Syst. No. 1932) mit P_2O_5 (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* **35**, 1885). — Phenylisocyanat entsteht beim Kochen von Benzoylchlorid und Natriumazid in Benzol (SCHROETER, *B.* **42**, 3359). Beim Erhitzen von Benzoesäureazid (Bd. IX, S. 332) in Benzol (STOERMER, *B.* **42**, 3133) im CO_2-Strom (SCHR., *B.* **42**, 2339)[1]). Aus Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301) bei der Einw. von Thionylchlorid in siedendem Benzol (BECKMANNsche Umlagerung) (MARQUIS, *C. r.* **143**, 1164). Bei der Destillation der Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303), neben anderen Produkten (PIESCHEL, *A.* **175**, 306). Aus Benzonitriloxyd (Syst. No. 4195) in Xylol bei 110° (WIELAND, *B.* **42**, 4207).

Darstellung.

Man leitet $COCl_2$ über geschmolzenes Carbanilid oder einfacher über geschmolzenes salzsaures Anilin (HENTSCHEL, *B.* **17**, 1284) bei 200—300° (Chem. Fabr. vorm. HOFMANN & SCHOETENSACK, D. R. P. 29929; *Frdl.* 1, 578). Man erbitzt eine Lösung von 13 kg salzsaurem Anilin und 11 kg Phosgen in 40 kg Benzol 3 Stdn. unter Druck auf 120°, bläst den entstandenen Chlorwasserstoff ab und destilliert; zunächst geht das überschüssige Phosgen und das Benzol über, bei 166° destilliert dann das Phenylisocyanat über; es wird durch nochmalige Destillation gereinigt (ZIMMER & Co., D. R. P. 133760; *C.* **1902** II, 553). Man destilliert Carbanilsäureäthylester mit dem doppelten Gewicht P_2O_5 (GOLDSCHMIDT, *B.* **25**, 2578 Anm.). Man erbitzt 50 g Carbanilsäureäthylester mit 30 g P_2O_5 unter vermindertem Druck (100 mm) auf 170° und fraktioniert das überdestillierte Phenylisocyanat (MICHAEL, *B.* **38**, 42 Anm.).

Physikalische Eigenschaften.

Stark riechende und heftig zu Tränen reizende Flüssigkeit (HOFMANN, *A.* **74**, 9; *B.* **3**, 655). Kp_{762}: 166° (Ho., *B.* **18**, 764); Kp_{761}: 162—163° (korr.) (MICHAEL, *B.* **38**, 42 Anm.); Kp_{13}: 55° (SCHROETER, *B.* **42**, 2339). D^{15}: 1,092 (Ho., *B.* **3**, 655); $D_4^{19,6}$: 1,0956 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **18**, 216); $D_4^{25,9}$: 1,08870 (O. SCHMIDT, *B.* **38**, 2477). $n_\alpha^{19,6}$: 1,53139; $n_D^{19,6}$: 1,53684; $n_\gamma^{19,6}$: 1,56303 (BRÜHL). $n_D^{25,9}$: 1,53412 (O. SCHMIDT). Dielektr.-Konst.: EGGERS, *C.* **1904** I, 1390; MATHEWS, *C.* **1806** I, 224.

Chemisches Verhalten.

Über die verschiedene Reaktionsfähigkeit verschiedener Präparate von Phenylisocyanat vgl. MICHAEL, *B.* **38**, 42 Anm.

Umwandlungen durch Wärme und durch Katalysatoren, Einwirkung anorganischer Reagenzien. Phenylisocyanat liefert bei längerem Erhitzen im Druckrohr auf 180° unter CO_2-Entwicklung Carbodiphenylimid (S. 449) (STOLLÉ, *B.* **41**, 1125). Phenylisocyanat polymerisiert sich in Berührung mit kleinen Mengen Triäthylphosphin (HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 57; *B.* **3**, 765; **4**, 246) oder beim Kochen mit Pyridin (SNAPE, *Soc.* **49**, 254) zu Diphenyldiisocyanat $C_6H_5\cdot N<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587). Beim Erhitzen von 5 Tln. Phenylisocyanat mit 1 Tl. Kaliumacetat auf 100° erfolgt Umwandlung in Triphenylisocyanurat $C_6H_5\cdot N<{CO\cdot N(C_6H_5) \atop CO\cdot N(C_6H_5)}>CO$ (Syst. No. 3889); dieselbe Polymerisation wird durch Natriumacetat bei 180°, durch Natriumformiat, durch Natriumcarbonat (Ho., *B.* **18**, 765, 766) oder durch Natriumäthylat in Äther (MICHAEL, *B.* **38**, 30) bewirkt. Phenylisocyanat liefert bei der Hydrierung durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190° Carbanilid Anilin, Methan und CO_2 (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 825; *Bl.* [4] **1**, 617; *A. ch.* [8] **13**, 99). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Anilin (GUMPERT, *J. pr.* [2] **31**, 121; **32**, 298). Verbindet sich in Chloroform-Lösung mit 2 Atomen Chlor oder Brom unter Bildung des Chlorids $C_7H_5ONCl_2$ bezw. Bromids $C_7H_5ONBr_2$ (S. 445) (GU., *J. pr.* [2] **32**, 294). Beim Einleiten von HCl entsteht Chlorameisensäure-anilid (S. 346) (HENTSCHEL, *B.* **18**, 1178; LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **18**, 71). Mit HBr entsteht Bromameisensäure-anilid (S. 346) (L., ST., *Am.* **17**, 99). Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, welches durch Glühen mit Zinkstaub Methylanilin liefert (GU., *J. pr.* [2] **31**, 120; **32**, 298). Beim Erhitzen mit P_2S_5 auf 160° bildet sich Phenylsenföl (MICHAEL, PALMER, *Am.* **6**, 258). Bei der Einw. von Wasser entstehen CO_2, Carbanilid (Ho., *A.* **74**, 13) und etwas Anilin (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 337; vgl. auch MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 146). Mit Mineralsäuren in Gegenwart von Wasser entstehen unter Entwicklung von CO_2 in der Hauptsache die Anilinsalze dieser Säuren, neben geringen Mengen Carbanilid (VA., *Bl.* [3] **33**, 967; *A. ch.* [8] **15**, 340, 350; vgl. auch MOHR, *J. pr.* [2] **73**, 190). Bei der Einw. kalter verd. Alkalien erfolgt zunächst Bildung von Salzen der Carbanilsäure; diese zerfallen in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen oder beim Ansäuern schnell in Anilin und CO_2 (MOHR, *J. pr.* [2] **73**, 178). Beim Versetzen von Phenylisocyanat mit Ammoniak entsteht Phenylharnstoff (S. 346) (Ho., *A.* **74**, 15). Tropft man Phenylisocyanat in eine stark gekühlte wäßr. Lösung von viel überschüssigem Hydroxylamin, so entsteht N-Anilinoformyl-hydroxylamin (S. 376); schüttelt man eine wäßr. Hydroxyl-

[1]) Hierzu vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] WIELAND, *Z. Ang.* **39** [1926], 900; BERGEL, *Z. Ang.* **40** [1927], 974.

aminlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylisocyanat, so entsteht O.N-Dianilinoformyl-hydroxylamin (S. 377) (E. FISCHER, *B.* **22**, 1934; v. D. KALL, *A.* **263**, 263). N-Anilinoformyl-hydroxylamin entsteht auch bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Hydroxylamin in Benzol (KJELLIN, *B.* **26**, 2384). Einw. von Phenylisocyanat auf O-Benzyl-hydroxylamin s. S. 444. Einw. von Phenylisocyanat auf Acetoxim s. S. 440, auf Benzaldoxim s. S. 440. Bei Einw. von Hydrazinhydrat entstehen Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Carbanilid und sehr wenig 4-Phenyl-semicarbazid (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 212, 220).

Beispiele für die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsprodukten. Durch Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Phenylisocyanat und Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Benzanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$; ähnlich verhalten sich die Homologen des Benzols; so erhält man mit Toluol p-Toluylsäureanilid, mit o-Xylol [3.4-Dimethyl-benzoesäure]-anilid, mit m-Xylol [2.4-Dimethylbenzoesäure]-anilid, mit p-Xylol [2.5-Dimethyl-benzoesäure]-anilid (LEUCKART, *B.* **18**, 873; *J. pr.* [2] **41**, 306). Bei der analogen Reaktion mit Diphenyl entsteht Diphenyl-carbonsäure-(4)-anilid, mit Naphthalin α-Naphthoesäure-anilid (L., *J. pr.* [2] **41**, 309, 310). Phenylisocyanat liefert mit Natrium-aci-nitromethan (Bd. I, S. 76) in Benzol Nitroacetanilid (S. 245) und Nitromalonsäuredianilid (S. 294) (MICHAEL, *B.* **38**, 40).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyverbindungen, ihren funktionellen Derivaten und Schwefelanalogen. Phenylisocyanat vereinigt sich mit Methylalkohol unter Wärmeentwicklung zu Carbanilsäuremethylester (S. 319); analoge Verbindungen entstehen mit den Homologen des Methylalkohols (HOFMANN, *A.* **74**, 15; *B.* **3**, 654), auch mit sekundären und tertiären Alkoholen (GUMPERT, *J. pr.* [2] **31**, 119; **32**, 279; KNOEVENAGEL, SCHÜRENBERG, *A.* **297**, 148). Über die Wärmeentwicklung bei der Reaktion zwischen Phenylisocyanat und Alkoholen vgl. MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 83. Einw. von Natriumäthylat s. S. 438. Aus Äthylmercaptan und Phenylisocyanat entsteht bei 100° im Druckrohr Thiocarbanilsäure-S-äthylester (S. 387) (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 272). Aus Phenylisocyanat und Phenol entsteht Carbanilsäurephenylester (S. 327) (HO., *A.* **74**, 15; *B.* **4**, 249; ECKENROTH, RHOUSOPOULOS, *B.* **18**, 517 Anm.; GU., *J. pr.* [2] **32**, 281); besonders leicht tritt die Reaktion mit Phenol und seinen Homologen in Gegenwart von $AlCl_3$ ein (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* **18**, 2339; L., *J. pr.* [2] **41**, 318); auch die Gegenwart von etwas Natrium erleichtert die Reaktion (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 375). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Phenol in Gegenwart von Wasser werden Carbanilsäurephenylester und Carbanilid gebildet (VA., *A. ch.* [8] **15**, 356). 2-Nitro-phenol gibt mit Phenylisocyanat erst bei längerem Erhitzen auf 150—170° im geschlossenen Rohr geringe Mengen Carbanilsäure-[2-nitro-phenylester] (GU., *J. pr.* [2] **32**, 282); 4-Nitro-phenol liefert den entsprechenden 4-Nitro-phenylester schon beim Erhitzen im Wasserbade (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 91; BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 515, 533). Mit Pikrinsäure erfolgt selbst beim starken Erhitzen unter Druck keine Reaktion (GU., *J. pr.* [2] **32**, 282). Läßt man Pikrinsäure auf Phenylisocyanat in Gegenwart von Wasser einwirken, so wird neben etwas Carbanilid Anilinpikrat gebildet (VA., *A. ch.* [8] **15**, 359). Wird Phenylmercaptan mit Phenylisocyanat 15 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht der Thiocarbanilsäure-S-phenylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ (SNAPE, *B.* **18**, 2432) neben geringen Mengen Carbanilid (RIVIER, *Bl.* [4] **1**, 736). Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Phenylisocyanat und Anisol entsteht im wesentlichen [4-Methoxy-benzoesäure]-anilid; analog reagieren andere Phenoläther; so erhält man mit Phenetol im wesentlichen [4-Äthoxy-benzoesäure]-anilid, mit Methyl-o-tolyl-äther [4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, mit Methyl-p-tolyl-äther [6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid (L., SCH., *B.* **18**, 2338; L., *J. pr.* [2] **41**, 311). Reaktion des Phenylisocyanats mit O-Benzyl-hydroxylamin s. S. 444. Mit Triphenylcarbinol bildet Phenylisocyanat keinen Carbanilsäureester (KNOE., SCHÜ., *A.* **297**, 148). Mit Äthylenglykol wird der Dicarbanilsäureester des Äthylenglykols gebildet (SN., *B.* **18**, 2430). Mit Brenzcatechin erhält man im Druckrohr bei 100° den Dicarbanilsäureester (S. 333); ebenso verläuft die Reaktion mit Resorcin und Hydrochinon (SN., *B.* **18**, 2429). Die Bildung des Dicarbanilsäureesters des Resorcins erfolgt leichter beim Erwärmen in äther. Lösung in Gegenwart von etwas Natrium (VA., *A. ch.* [8] **15**, 378). Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Phenylisocyanat mit 1 Mol.-Gew. Glycerin zum Sieden entsteht der Tricarbanilsäureester des Glycerins (S. 336) (TESMER, *B.* **18**, 969). Mit Pyrogallol im Druckrohr bei 100° entsteht der Tricarbanilsäureester des Pyrogallols (S. 336) (SN., *B.* **18**, 2430). Mit Phloroglucin verbindet sich Phenylisocyanat beim Stehen bei Zimmertemperatur, vollständiger beim Erhitzen im Druckrohr auf 100° zum Tricarbanilsäureester des Phloroglucins (F: 191°) (S. 336) (MICHAEL, *B.* **38**, 47; MI., COBB, *A.* **363**, 76); diese Reaktion wird durch Spuren von Alkali oder alkalisch reagierende Mittel beschleunigt (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4631, 4637; MI., COBB, *A.* **363**, 77). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat und Phloroglucin und etwas Benzol im Druckrohr auf 200° entsteht eine Verbindung $C_{27}H_{21}O_6N_3$ vom Schmelzpunkt 123° (S. 445) (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 269; vgl. DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4631 Anm. 5; MI., COBB, *A.* **363**, 77).

Beispiele für die Einwirkung von Oxoverbindungen, ihren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Phenylisocyanat liefert mit Acetoxim das Carbanilsäurederivat $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)_2$ (S. 371) (GOLDSCHMIDT, *B.* **22**, 3103). Mit Benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 218) in Äther entsteht zunächst das Carbanilsäurederivat des Benz-syn-aldoxims (S. 372); beim Stehen des Reaktionsgemisches bildet sich ein Gemenge, welches das Carbanilsäurederivat des Benz-anti-aldoxims (S. 372) enthält (BRADY, DUNN, *Soc.* **109** [1916], 654, 671; vgl. Go., *B.* **22**, 3101; BECKMANN, *B.* **23**, 3327). Mit Benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 221) entsteht das Carbanilsäurederivat des Benz-syn-aldoxims (BR., DU., *Soc.* **109**, 654, 673; vgl. GOL., *B.* **22**, 3112; BE., *B.* **23**, 3321). Reaktion mit N-Methyl-isobenzaldoxim s. S. 445. [α-Oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure (Bd. VII, S. 232) reagiert mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Wasser bei 100° unter Bildung ihres Anilinsalzes (S. 121) und von etwas Carbanilid (VALLÉE, *Bl.* [3] **33**, 967; *A. ch.* [8] **15**, 340). Mit Bis-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorigsäure-äthylester (Bd. VII, S. 233) entsteht bei 150—160° dessen Dicarbanilsäurederivat (S. 337) (VA., *A. ch.* [8] **15**, 344). Phenylisocyanat liefert mit Acetylaceton (Bd. I, S. 777) (MICHAEL, *B.* **38**, 43) in Gegenwart von Alkali (DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4629, 4633) oder mit Natriumacetylaceton in Äther (MI., *B.* **38**, 34) Diacetylessigsäure-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ (S. 526); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) (DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4634) und Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) (DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4634; MI., *B.* **38**, 41; MI., COBB, *A.* **363**, 74; vgl. WISLICENUS, LOEWENHEIM, *C.* **1897** II, 261; *A.* **308**, 235). Mit Dimethylketen (Bd. I, S. 731) in Äther kondensiert sich Phenylisocyanat zu einer Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N$ (S. 445) (WEDEKIND, WEISSWANGE, *B.* **39**, 1645). Beim Erwärmen von Phenylisocyanat mit Cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) in Benzol bildet sich der Carbanilsäureester des Cyclopenten-(1)-ol-(2)-ons-(3) (S. 337) (DIECKMANN, *B.* **35**, 3210). Mit 1-Methyl-cyclohexan-dion-(3.5) (Methyldihydroresorcin) (Bd. VII, S. 558) entsteht der Carbanilsäureester des Methyldihydroresorcins

$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C{<}\overset{CH_2\cdot CH(CH_3)}{\underset{CH\cdot CO}{=}}{>}CH_2$ (S. 337) (KNOEVENAGEL, SCHÜRENBERG, *A.* **297**, 149); analog verläuft die Reaktion mit Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) und Phenyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 706) (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4629, 4635, 4636). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit 3-Formyl-campher (Bd. VII, S. 591) auf 100° entsteht die Verbindung $C_{18}H_{21}O_3N$ (S. 445) (MI., *B.* **38**, 46). Mit ω-Formyl-acetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CHOH$ (Bd. VII, S. 679) in Gegenwart von einer Spur Natriumacetat entsteht der Carbanilsäureester des Oxymethylenacetophenons (S. 338) (DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4630, 4636). Aus Phenylisocyanat und dem trocknen Natriumsalz des ω-Formyl-acetophenons erhält man Formylbenzoylessigsäure-anilid (S. 527) (DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4631, 4637). Mit Benzochinon-(1.4)-imid-semicarbazon (Bd. VII, S. 629) in heißem Benzol entsteht Chinon-phenylureid-semicarbazon (S. 380); analog verläuft die Reaktion mit Chinon-imid-phenylsemicarbazon (vgl. S. 380) (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3809, 3814). Mit Benzoin (Bd. VIII, S. 167) wird der Carbanilsäureester des Benzoins $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 338) gebildet (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 280). Mit α-Benzoinoxim (Bd. VIII, S. 175) in Äther entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{18}O_3N_2$ vom Schmelzpunkt 124° (S. 445), mit β-Benzoinoxim (Bd. VIII, S. 175) in Äther eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 120° (S. 445) (WERNER, DETSCHEFF, *B.* **38**, 77, 78). Mit l-Arabinose in Pyridin entsteht der Tetracarbanilsäureester der Arabinose (S. 339) (MAQUENNE, GOODWIN, *C. r.* **138**, 634; *Bl.* [3] **31**, 432). Mit d-Glykose und d-Galaktose in Gegenwart von Pyridin erhält man die Pentacarbanilsäureester (S. 339) (GOO., *C. r.* **138**, 634; *Bl.* [3] **31**, 432).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren und ihren funktionellen Derivaten. Einw. von Natriumformiat auf Phenylisocyanat s. S. 438. Phenylisocyanat wirkt auf wasserfreie Blausäure bei Ausschluß von Alkali nicht ein; bei Gegenwart einer Spur Alkali oder alkalisch wirkenden Agenzien, wie Soda, Natriumacetat, Kaliumcyanid, Pyridin oder Chinolin (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **40**, 3737 Anm. 2) entsteht damit bei gemäßigter Einw. (Verdünnung mit Benzol) Cyanformanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CN$ (S. 285); bei Einw. der unverdünnten Komponenten aufeinander bildet sich 1.3-Diphenyl-parabansäure-imid-(4) $OC{<}\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot C:NH\\ N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) (DIE., KÄ., *B.* **38**, 2981). Phenylisocyanat vereinigt sich mit Formhydroxamsäuremethylester (Bd. II, S. 90) zu der Verbindung $C_9H_{10}O_3N_2$ (S. 445) (BIDDLE, *Am.* **33**, 65). Verbindet sich mit Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu einem krystallisiertem Produkt $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (?), das schon bei Zimmertemperatur vorwiegend in Acetanilid und CO_2 zerfällt; daneben entstehen etwas Carbanilid und Essigsäureanhydrid; analog verläuft die Reaktion mit Phenylessigsäure (DIE., BREEST, *B.* **39**, 3053, 3055). Die Bildung von Acetanilid und CO_2 erfolgt auch bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Essigsäure in Äther oder Toluol; in Gegenwart von Wasser bildet sich als Hauptprodukt Carbanilid (VALLÉE, *Bl.* [3] **33**, 968; *A. ch.* [8] **15**, 348, 350, 353). Mit Trichloressigsäure in Gegenwart von Wasser entsteht neben Carbanilid fast ausschließlich das Anilin-

salz der Trichloressigsäure (S. 118) (VA., *Bl.* [3] **33**, 968; *A. ch.* [8] **15**, 345). Einw. von Kaliumacetat auf Phenylisocyanat s. S. 438. Durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 170—180° entstehen CO_2 und ein Produkt, das bei der Destillation Acetanilid liefert (GUMPERT, *J. pr.* [2] **31**, 121; **32**, 293). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Acetamid bildet sich N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff (S. 355) (KÜHN, *B.* **17**, 2882). Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Phenylisocyanat mit Acetchloramid (Bd. II, S. 181) in Gegenwart einer äquivalenten Menge 10%iger Natronlauge (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* **30**, 418). Mit Acetamidin erfolgt Bildung von N.N'-Dianilinoformyl-acetamidin $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 356) (PINNER, *B.* **23**, 2923; PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 114); analog verläuft die Reaktion mit den homologen Amidinen (PI., *B.* **23**, 2924; Die Imidoäther, S. 120, 123, 127, 131). Phenylisocyanat vereinigt sich mit Benzoesäure bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Produkt $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (?), das bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, rascher bei 100° in Carbanilid und Benzoesäureanhydrid zerfällt, beim Erhitzen auf 160°, infolge Reaktion zwischen diesen beiden Verbindungen CO_2 und Benzanilid bildet (DIECKMANN, BREEST, *B.* **33**, 3052; vgl. HALLER, *C. r.* **113**, 122). Aus Phenylisocyanat und Benzamid entsteht bei 150° N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (S. 357) (KÜHN, *B.* **17**, 2881). Beim Erwärmen von Phenylisocyanat mit Benz-chloramid (Bd. IX, S. 268) in Benzol erfolgt Bildung von N-[4-Chlor-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff (Syst. No. 1670); schüttelt man Phenylisocyanat mit einer Lösung von Benzchloramid in 20%iger, 1 Mol.-Gew. NaOH enthaltender Natronlauge, so erhält man N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (ST., EA., *Am.* **30**, 417). Mit Benziminoisobutyläther (Bd. IX, S. 273) erfolgt unter Wärmeentwicklung Vereinigung zu N-Anilinoformyl-benziminoisobutyläther (S. 357) (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 370). Mit Benzamidin (Bd. IX, S. 280) entsteht N.N'-Dianilinoformyl-benzamidin (S. 358) (PI., *B.* **22**, 1607; Die Imidoäther, S. 168). Mit Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301) in Gegenwart von Pyridin erhält man das Carbanilsäurederivat $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 376) (MARQUIS, *C. r.* **143**, 1165). Mit Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) entsteht Benzoesäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$ (S. 357) (KRÜGER, *B.* **18**, 1059). Mit Benzhydrazid in Benzol wird 4-Phenyl-1-benzoyl-semicarbazid (S. 383) gebildet (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2330). Aus Phenylisocyanat und Thiobenzoesäure in Benzol entsteht unter Wärmeentwicklung Phenyl-benzoyl-monothiocarbamidsäure $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot SH$ (S. 436) (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 447). — Phenylisocyanat gibt beim Erhitzen mit Malonsäure auf 170° Malonsäuredianilid (S. 293) (BÉNECH, *C. r.* **130**, 920). Mit Malonsäurediäthylester reagiert Phenylisocyanat in Gegenwart von Spuren Alkali unter Bildung des Methantricarbonsäure-diäthylester-anilids $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 316) (DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4628, 4635). Mit Natriummalonsäurediäthylester in Alkohol (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 451), oder Äther (MI., *B.* **33**, 32) entsteht das Natriumsalz des Methantricarbonsäure-diäthylester-anilids. Mit Natriumcyanessigester in Äther entsteht das Natriumsalz des Cyanmalonsäure-äthylester-anilids (S. 316) (MICHAEL, COBB, *A.* **333**, 78). Beim Mischen von Phenylisocyanat mit Cyanessigsäure bildet sich schon in der Kälte unter CO_2-Entwicklung Cyanessigsäure-anilid (HALLER, *C. r.* **121**, 189); analoge Verbindungen erhält man beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit α-Cyan-propionsäure, α-Cyan-buttersäure, α-Cyan-valeriansäure (HA., BLANC, *C. r.* **132**, 384). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure auf 200° entsteht Succinanil (Syst. No. 3201) (HALLER, *C. r.* **114**, 1326). Dieselbe Verbindung erhält man auch beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Bernsteinsäuremonomethylester im geschlossenen Rohr auf 150° (HA., *C. r.* **114**, 1328). Mit Natriumäthylmalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 644) in Äther entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{27}O_4N_3$ (S. 446) (MICHAEL, *B.* **33**, 36). Mit Camphersäure (Bd. IX, S. 745) bilden sich unterhalb 150° unter CO_2-Entwicklung Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) und Carbanilid; erhitzt man im geschlossenen Rohr auf 200°, so entstehen CO_2 und Camphersäuredianilid (S. 310) (HA., *C. r.* **116**, 121). Mit Camphersäure-α-methylester im Druckrohr bei 100° erhält man, neben CO_2 und Carbanilid das Anhydrid des Camphersäure-α-methylesters (Bd. IX, S. 754); analog verläuft die Reaktion mit Camphersäure-β-methylester (HALLER, *C. r.* **115**, 20, 21). Phthalsäure gibt beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf 200° Phthalanil (Syst. No. 3210) (HA., *C. r.* **114**, 1326). Mit Isophthalsäure entsteht bei 150—160° Isophthalsäure-dianilid (HA., *C. r.* **120**, 1329). Mit Terephthalsäure erfolgt selbst bei 210° keine Reaktion (HA., *C. r.* **120**, 1329). — Phenylisocyanat verbindet sich mit Carbamidsäurebenzylester (Bd. VI, S. 437) beim Erhitzen im Druckrohr auf 150° zu ω-Phenyl-allophansäure-benzylester (S. 359) (W. TRAUBE, *B.* **22**, 1573). Reagiert mit einem äquimolekularen Gemisch von Guanidinrhodanid (Bd. III, S. 169) und Natriumäthylat in Alkohol unter Bildung von N.N'-Dianilinoformyl-guanidin (S. 359) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 42). Beim Eintragen einer wäßrigen, etwas Eisessig enthaltenden Lösung von Thiosemicarbazid in die alkoholische Lösung von Phenylisocyanat entsteht 1-Anilinoformyl-thiosemicarbazid (S. 383) (FREUND, SCHANDER, *B.* **29**, 2510). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat mit 1 Mol.-Gew. Glykolsäure im Wasserbade werden das O-Carbanilsäurederivat des Glykol-

säure-anilids $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 483), 2.4-Dioxo-3-phenyl-oxazolidin $\underset{OC——CH_2}{C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot O}$ (Syst. No. 4298) und Carbanilid gebildet (LAMBLING, *Bl.* [3] **29**, 122); analog erfolgt die Reaktion mit Milchsäure und α-Oxy-buttersäure (LA., *Bl.* [3] **29**, 124, 126). Beim Mischen von Phenylisocyanat mit β-Oxy-isobuttersäure in Äther entsteht des Carbanilsäurederivat der β-Oxy-isobuttersäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (S. 341) (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 393). Mit Methyläthersalicylsäure entsteht bei 120° unter Entwicklung von CO_2 Methyläthersalicylsäure-anilid (S. 501) (HA., *C. r.* **121**, 189). Mit Salicylsäuremethylester erhält man bei 1-stdg. Erhitzen auf 180° (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 874) oder bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart basischer Katalysatoren (z. B. Natriumacetat, Tripropylamin) (MICH., COBB, *A.* **363**, 69, 86) das Carbanilsäurederivat des Salicylsäuremethylesters $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Beim Mischen mit Salicenylamidoxim wird Salicylsäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim (S. 364) gebildet (SPILKER, *B.* **22**, 2788). Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf 1 Mol.-Gew. Benzilsäure (Bd. X, S. 342) entstehen Carbanilid und ein Produkt, das beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge eine Verbindung $C_{27}H_{20}O_2N_2$ (S. 445) liefert (LAMBLING, *Bl.* [3] **29**, 128). Mit Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Bd. X, S. 577) in Gegenwart von etwas Alkali, bei 100°, entsteht dessen Tricarbanilsäurederivat $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_3C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 345) (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4632, 4637; vgl. GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 271). — Phenylisocyanat liefert mit Natriumformylessigsäureäthylester (Bd. III, S. 627) (MICHAEL, *B.* **29**, 1794) in Äther (MICH., *B.* **38**, 35) Formylmalonsäure-äthylester-anilid (S. 532). Reagiert mit Acetessigester beim Stehen (DIECKMANN, *B.* **33**, 2002; MICH., *B.* **38**, 43; MI., COBB, *A.* **383**, 72) oder im Wasserbade (BEHREND, MEYER, *B.* **33**, 623), mit Natriumacetessigester in Alkohol oder Äther (MICH., *B.* **38**, 30) oder mit Kupferacetessigester in Chloroform (DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4632) oder Äther (MICH., *B.* **38**, 31) unter Bildung von Acetylmalonsäure-äthylester-anilid (S. 534). Liefert mit β-Imino-buttersäure-äthylester bezw. β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) β-[Anilinoformylimino]-buttersäure-äthylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 365) und β-Imino-äthylmalonsäure-äthylester-anilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ (S. 534) (BEHREND, F. C. MEYER, *B.* **33**, 622; BE., F. C. MEY., BUCHHOLZ, *A.* **314**, 209). Gibt mit Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in absolut-ätherischer Lösung β-[Anilinoformylimino]-buttersäure-nitril (S. 365) (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 66; vgl. E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 91). Verbindet sich mit α-Formyl-propionsäure-äthylester zum Carbanilsäurederivat des α-Oxymethylen-propionsäure-äthylesters $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 342) (MICH., *B.* **38**, 44; vgl. MICH., COBB, *A.* **333**, 82). Gibt mit Lävulinsäure eine krystallinische Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (?), die durch Wasser, Alkohol, Ammoniak u. dgl. unter Rückbildung von Lävulinsäure zersetzt wird, beim Erwärmen unter CO_2-Abgabe zerfällt (DIECKMANN, BREEST, *B.* **39**, 3054). Mit Methylacetessigester und Äthylacetessigester verbindet sich Phenylisocyanat nicht, selbst beim Erwärmen auf 160° (MICH., *B.* **38**, 46) oder in Gegenwart von calcinierter Soda (MICH., *A.* **333**, 73). Mit der Natriumverbindung des Äthylacetessigesters in Äther erfolgt Bildung einer Verbindung $C_{25}H_{21}O_4N_3$ (S. 446), daneben entsteht Triphenylisocyanurat (MICH., *B.* **39**, 37). Mit Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 597) verbindet sich Phenylisocyanat zu einem Produkt, das beim Stehen an feuchter Luft in α-Carbäthoxy-adipinsäure-α-anilid (S. 317) übergeht (DIECKMANN, *A.* **317**, 61). Mit Benzoylessigsäureäthylester (Bd. X, S. 674) (DIE., HO., ST., *B.* **37**, 4633; MICH., *B.* **38**, 43; MICH., COBB, *A.* **383**, 73) oder mit dessen Natriumverbindung in Äther (MICH., *B.* **39**, 33) wird Benzoylmalonsäureäthylester-anilid (S. 537) gebildet. Mit Benzoacetodinitril (Bd. X, S. 681) in absolut-ätherischer Lösung bildet sich β-[Anilinoformylimino]-hydrozimtsäure-nitril (S. 365) (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 67; vgl. E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 106). Phenylisocyanat verbindet sich mit β-Benzoyl-propionsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu einem krystallinischen Produkt (DIECKMANN, BREEST, *B.* **39**, 3054); bei 90—100° entsteht unter CO_2-Entwicklung Carbanilid und ein zähflüssiges Anhydrid $[C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO]_2O$ (?), bei 200° entstehen wechselnde Mengen des β-Benzoyl-propionsäure-anilids (S. 523) neben einer Verbindung

$$\begin{array}{l} HC\text{————}C{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$$

(?) (Syst. No. 3366) (KLOBB, *Bl.* [3] **19**, 390); analoge Verbindungen erhält man mit β-p-Toluyl-propionsäure bei 210° (KL., *Bl.* [3] **23**, 521). Mit α-Phenacyl-propionsäure (Bd. X, S. 711) bilden sich bei 100° N.N'-Diphenylharnstoff und ein zähflüssiges Anhydrid, bei 200° β-Methyl-N.α'-diphenyl-α-pyrrolon

$$\begin{array}{l} HC\text{————}CH\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$$

(Syst. No. 3184) (KL., *Bl.* [3] **19**, 394). Mit Formylbernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 795) entsteht das Carbanilsäurederivat des Oxymethylenbernsteinsäurediäthylesters (S. 344) (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **383**, 350). Mit der α- oder β-Form des Äthoxalylbernsteinsäuredinitrils (Bd. III, S. 853) bildet sich das Phenylureid des 5-Oxo-3-cyan-

dihydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylesters $\begin{matrix} & H_2C\text{——}C\cdot CN \\ & | \quad\quad \| \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:C & \text{—O—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2621) (Wi., Berg, *B.* **41**, 3764; vgl. Dieckmann, *B.* **44** [1911], 982, 986).

Beispiele für die Einwirkung von Sulfinsäuren und Sulfonsäuren. Phenylisocyanat reagiert beim Erhitzen mit Benzolsulfinsäure in Gegenwart von Wasser im Wasserbade unter Bildung des Anilinsalzes der Benzolsulfinsäure (S. 123) und einer geringen Menge von Carbanilid (Vallée, *A. ch.* [8] **15**, 341). Mit Benzolsulfonsäure in Gegenwart von Wasser entsteht das Anilinsalz der Benzolsulfonsäure (S. 123) und in sehr geringer Menge Carbanilid; analog erfolgt die Reaktion mit anderen Sulfonsäuren (Va., *Bl.* [3] **33**, 967; *A. ch.* [8] **15**, 341).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Oxyaminen, Oxoaminen und Aminocarbonsäuren, ihren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Beim Einleiten von Methylamin in die Lösung von Phenylisocyanat in trocknem Äther entsteht N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff (Scholl, Holdermann, *A.* **345**, 382). Mit Diäthylamin erfolgt Bildung von N.N-Diäthyl-N'-phenyl-harnstoff (Gebhardt, *B.* **17**, 3039). Mit Anilin entsteht unter Wärmeentwicklung Carbanilid (Hofmann, *A.* **74**, 15). Mit Methylanilin bildet sich unter Wärmeentwicklung N-Methyl-N.N'-diphenyl-harnstoff; analog verläuft die Reaktion mit Äthylanilin und Diphenylamin (Ge., *B.* **17**, 2092, 2093). 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat liefern mit 1 Mol.-Gew. Methylen-dianilin (S. 184) in Benzol oder Äther Methylen-bis-[N.N'-diphenyl-harnstoff] $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$ (S. 433) (Senier, Goodwin, *Soc.* **91**, 283; Se., Shepheard, *Soc.* **95**, 496). Aus Phenylisocyanat und Anhydroformaldehydanilin (Syst. No. 3796) in Benzol erfolgt Bildung von N.N'-Methylen-N.N'-diphenyl-harnstoff $H_2C\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{smallmatrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 3557) (Se., Sh., *Soc.* **95**, 504). Mit Formanilid im geschlossenen Rohr im Wasserbad entsteht N.N'-Diphenyl-N-formyl-harnstoff (S. 433) (O. Schmidt, *B.* **39**, 2480). Mit N.N'-Diphenyl-formamidin im geschlossenen Rohr im Wasserbad entsteht N.N'-Diphenyl-N-anilinoformyl-formamidin (S. 433) (v. Walther, *J. pr.* [2] **73**, 109). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Acetanilid im Wasserbade erhält man in geringer Menge N.N'-Diphenyl-N-acetyl-harnstoff (S. 434) (Busch, Blume, Pungs, *J. pr.* [2] **79**, 517, 538). Beim Erhitzen mit Benzanilid im geschlossenen Rohr auf 180—200° bildet sich N.N'-Diphenyl-benzamidin $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (S. 273) (Kühn, *B.* **18**, 1476). Phenylisocyanat wirkt beim Kochen mit Phthalanilsäure (S. 311) in Benzol auf diese spaltend ein unter Bildung von Carbanilid und Phthalsäureanhydrid (Abati, Gallo, *G.* **33** II, 818). Phenylisocyanat reagiert mit Phenylharnstoff bei 120° unter Bildung von ω.ω'-Diphenyl-biuret (S. 359) (Kühn, Hentschel, *B.* **21**, 504). Liefert mit O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff in Äther O[1]-Methyl-N[a].N[c]-diphenyl-isobiuret $C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (S. 367) (Mc Kee, *Am.* **29**, 233). Gibt mit Thiocarbanilid in Benzol im geschlossenen Rohr bei 180° Carbanilid und Phenylsenföl (Goldschmidt, Meissler, *B.* **23**, 272). Phenylisocyanat reagiert mit 3-Nitro-anilin und mit 4-Nitro-anilin unter Bildung der entsprechenden N-Phenyl-N'-nitrophenyl-harnstoffe (Leuckart, *J. pr.* [2] **41**, 322). Über die Reaktionsfähigkeit der drei Nitro-aniline gegenüber Phenylisocyanat vgl. Michael, Cobb, *A.* **363**, 90, 92. Aus Äthylendiamin und Phenylisocyanat in Gegenwart von Kalilauge entsteht Äthylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] (S. 365); analog verläuft die Reaktion mit Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin in Äther (Loewy, Neuberg, *H.* **43**, 355, 356, 357). Aus äquimolekularen Mengen o-Phenylendiamin und Phenylisocyanat in Benzol erhält man N-Phenyl-N'-[2-amino-phenyl]-harnstoff $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 1752); analog verläuft die Reaktion mit m- und p-Phenylendiamin (Lellmann, Würthner, *A.* **228**, 220). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf 1 Mol.-Gew. m-Phenylendiamin in Äther bildet sich m-Phenylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] (Syst. No. 1762) (Kühn, *B.* **18**, 1478). — Phenylisocyanat reagiert mit 1 Mol.-Gew. β-Amino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 274) in äther. Lösung unter Bildung von N-[β-Oxy-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (S. 354); erhitzt man β-Amino-äthylalkohol mit überschüssigem Phenylisocyanat, so entsteht N-[β-Anilinoformyloxy-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (S. 354) (Knorr, Rössler, *B.* **36**, 1280). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und 1 Mol.-Gew. β-Anilino-äthylalkohol im Wasserbad entsteht N-[β-Anilinoformyloxy-äthyl]-N.N'-diphenyl-harnstoff (S. 433) (Oault, *Bl.* [4] **3**, 370). Mit 2-Amino-phenol (Syst. No. 1827) in Äther entsteht N-Phenyl-N'-[2-oxy-phenyl]-harnstoff $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 1834) (Leuckart, *J. pr.* [2] **41**, 327). Mit 2-Acetamino-phenol $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ bildet sich beim Erhitzen in Toluollösung Carbanilsäure-[2-acetamino-phenyl]-ester $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1833) (Leu., *J. pr.* [2] **41**, 328). Mit Arabinamin (Bd. IV, S. 304) in Gegenwart von Pyridin entsteht Arabinamin-N-carbonsäureanilid (S. 354); bei Anwendung überschüssigen Phenylisocyanats Arabinamin-O.O.O.O.N-pentakis-carbonsäureanilid (S. 354) (Roux, *C. r.* **133**, 1080; *A. ch.* [8] **1**, 172). Ähnlich verlaufen die Reaktionen mit Glykamin (Roux, *C. r.* **134**, 293; *A. ch.* [8] **1**, 105, 106), Mannamin (Roux, *C. r.* **133**, 505; *Bl.* [3] **31**, 604) oder Galaktamin (Roux, *C. r.* **135**, 693; *A. ch.* [8] **1**, 139, 141). Phenyl-

isocyanat liefert mit Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) N-Phenyl-N′-acetalyl-harnstoff (S. 355) (Fritsch, *B.* **26**, 427). Durch Schütteln von Phenylisocyanat mit salzsaurem Glykosamin (Bd. IV, S. 328) in alkal. Lösung und Erhitzen des sich abscheidenden Reaktionsproduktes mit 20%iger Essigsäure erhält man 4-Tetraoxybutyl-1-phenyl-glyoxalon-(2) $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C$——NH$\rangle$CO / $HC\cdot N(C_6H_5)$ (Syst. No. 3638) (Steudel, *H.* **33**, 224; **34**, 369, 371). — Durch Einw. von Phenylisocyanat auf die wäßr. Lösung von aminoessigsaurem Natrium entsteht das Salz der ω-Phenyl-ureidoessigsäure (S. 359) (Paal, *B.* **27**, 975). Mit Aminoacetonitril entsteht Anilinoformyl-glycin-nitril (S. 361) (Klages, *J. pr.* [2] **65**, 190). Mit Glycylglycinester in wäßrig-alkalischer Lösung entsteht Anilinoformylglycylglycin (S. 360) (E. Fischer, Fourneau, *B.* **34**, 2874). Phenylisocyanat liefert mit dem Natriumsalz des Alanins in wäßr. Lösung das Natriumsalz der α-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure (S. 362) (Paal, *B.* **27**, 976). Erhitzt man trocknes Alanin mit Phenylisocyanat im Druckrohr auf 100°, so entstehen 5-Methyl-3-phenyl-hydantoin $C_6H_5\cdot N$—CO—NH / OC———$CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3587) und Carbanilid (Kühn, *B.* **17**, 2883). Durch Einw. von Phenylisocyanat auf β-Diäthylamino-crotonsäure-äthylester (Bd. IV, S. 467) und Lösen des im Vakuum auf 100° erhitzten Produktes in kalter konzentrierter Schwefelsäure erhält man Acetylmalonsäure-äthylester-anilid und Diäthylamin (Michael, Cobb, *A.* **393**, 67, 77). Mit 1/3 Tl. Anthranilsäure zusammengebracht, reagiert Phenylisocyanat heftig unter CO_2-Entwicklung und Bildung des N.N′-Diphenyl-N-[2-amino-benzoyl]-harnstoffs $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1692) (Gumpert, *J. pr.* [2] **32**, 292). Mit 3-Amino-benzoesäure im geschlossenen Rohr bei 100° (Kühn, *B.* **17**, 2882) oder mit deren Natriumsalz in wäßr. Lösung (Paal, *B.* **27**, 979) entsteht 3-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure (Syst. No. 1905). Aus Phenylisocyanat und α.β-Diamino-propionsäure in alkal. Lösung wird α.β-Bis-[ω-phenyl-ureido]-propionsäure (S. 366) gebildet (Neuberg, Silbermann, *B.* **67**, 344).

Beispiele für die Einwirkung von Alkyl- und Aryl-hydroxylaminen, Alkyl- und Aryl-hydrazinen und Diazoverbindungen. Phenylisocyanat gibt mit N-Methylhydroxylamin in Äther N-Oxy-N-methyl-N′-phenyl-harnstoff (S. 377) (Kjellin, *B.* **26**, 2383; Beckmann, *A.* **365**, 212); analog reagiert Phenylisocyanat mit N-Äthyl-hydroxylamin unter Bildung von N-Oxy-N-äthyl-N′-phenyl-harnstoff (Kj.), mit Phenylhydroxylamin unter Bildung von N-Oxy-N.N′-diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1932) (Beckmann, *J. pr.* [2] **56**, 84; vgl. Angeli, Castellana, *R. A. L.* [5] **14** II, 659). O-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) gibt mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat O-Benzyl-N-anilinoformyl-hydroxylamin (S. 377) (Voltmer, *B.* **24**, 384; vgl. auch Kjellin, Kuylenstjerna, *Öf. Sv.* **1895**, 125), mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat O-Benzyl-N.N-dianilinoformyl-hydroxylamin (S. 377) (Kj., Kuy.). Durch Behandlung des (aus Nitroessigsäureäthylester mit Aluminiumamalgam erhältlichen, nicht isolierten) Hydroxylaminoessigsäureäthylesters mit Phenylisocyanat entsteht Anilinoformyl-hydroxylaminoessigsäure-äthylester (S. 377) (Wahl, *Bl.* [3] **25**, 924). — Phenylisocyanat gibt mit Methylhydrazin in Äther 2-Methyl-4-phenyl-semicarbazid (S. 378) (Busch, Opfermann, Walther, *B.* **37**, 2324). Gibt mit N.N-Dimethyl-hydrazin (Bd. IV, S. 547) 1.1-Dimethyl-4-phenyl-semicarbazid (S. 378) (Renouf, *B.* **13**, 2172). Liefert mit N.N′-Dimethyl-hydrazin (Bd. IV, S. 547) in Äther N.N′-Dimethyl-hydrazin-N.N′-dicarbonsäure-dianilid (Knorr, Köhler, *B.* **39**, 3263). Mit Äthylhydrazin in Äther entsteht 2(?)-Äthyl-4-phenyl-semicarbazid (S. 378) (E. Fischer, *A.* **199**, 295; Busch, Privatmitteilung). Mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel oder in Alkohol, Äther oder Benzol bildet sich ausschließlich 1.4-Diphenyl-semicarbazid (Syst. No. 2040), in essigsaurer alkoholischer Lösung daneben etwas 2.4-Diphenyl-semicarbazid (Syst. No. 2037) (Kühn, *B.* **17**, 2884; Busch, Frey, *B.* **36**, 1369; Busch, *B.* **42**, 4602). Mit Hydrazinoacetal in Äther entsteht 4-Phenyl-1 oder 2-acetalyl-semicarbazid (S. 382), bei Anwendung von mehr Phenylisocyanat N-Acetalyl-N.N′ oder N′.N′-dianilinoformyl-hydrazin (S. 383) (E. Fischer, Hunsalz, *B.* **27**, 2206, 2207). Aus Phenylisocyanat und Methylnitramin (Bd. IV, S. 567) bildet sich N-Nitro-N-methyl-N′-phenyl-harnstoff (Scholl, Holdermann, *A.* **345**, 377; Scholl, Nyberg, *B.* **39**, 2491). Aus Phenylisocyanat und Dimethyltriazen (Bd. IV, S. 578) in Äther entsteht Dimethyltriazencarbonsäure-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot CH_3$ (S. 386) (Dimroth, *B.* **39**, 3912). Mit Diazoaminobenzol in Ligroin erhält man die analoge Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (Goldschmidt, Molinari, *B.* **21**, 2559); analog reagieren andere Diazoaminoverbindungen (Go., Holm, *B.* **21**, 1021; Go., Mo.).

Die Einwirkung von Alkylmagnesiumjodiden auf Phenylisocyanat führt zu Aniliden $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot Alk$ (Blaise, *C. r.* **132**, 40).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Phenylisocyanat bildet mit Äthylenimin (Syst. No. 3035) in Äther unter Kühlung Äthylenimin-N-carbonsäureanilid H_2C / H_2C $\rangle N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3035) (Gabriel, Stelzner, *B.* **28**,

2936); analog entsteht bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Piperidin Piperidin-N-carbonsäureanilid (Syst. No. 3038) (GEBHARDT, *B.* 17, 3040). Einw. von Pyridin auf Phenylisocyanat s. S. 438. Phenylisocyanat liefert beim Erhitzen mit 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3111) in Benzol im geschlossenen Rohr auf 150° unter CO_2-Abspaltung 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3393) (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 274). Mit 2-Oxy-chinolin in Benzol im geschlossenen Rohr bei 220° wird N-α-Chinolyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (Syst. No. 3396) gebildet (Go., MEI., *B.* 23, 276). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Isatin in Benzol auf 130° entsteht Isatin-N-carbonsäureanilid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)}>CO$ (Syst. No. 3206) (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 283; vgl. Go., MEI., *B.* 23, 278). Mit N-Methyl-isobenzaldoxim $C_6H_5\cdot HC\text{—}N\cdot CH_3$ (mit O-Brücke) bezw. $C_6H_5\cdot CH{:}N({:}O)\cdot CH_3$ (Syst. No. 4194) reagiert Phenylisocyanat in Benzol unter Bildung der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{—}N\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\text{—}CO \end{matrix}>O$ (Syst. No. 4547) (Go., KJELLIN, *B.* 24, 2815; vgl. BECKMANN, *A.* 365, 207); analog verläuft die Reaktion mit anderen N-Alkyl-isoximen (Go., *B.* 23, 2748; Go., KJELLIN, *B.* 24, 2814; BE., *B.* 23, 3335; 27, 1957; *A.* 365, 209; vgl. auch ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 II, 659).

Zur Verwendung von Phenylisocyanat als Reagens zur Feststellung der Konstitution tautomerer Verbindungen vgl. GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 257; DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* 37, 4632; MICHAEL, *B.* 38, 22; MI., COBB, *A.* 363, 64.

Polymerisationsprodukte des Phenylisocyanats.

Dimeres Phenylisocyanat $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 3587.

Trimeres Phenylisocyanat, Triphenylisocyanurat $C_{21}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{—}N(C_6H_5)}{CO\text{—}N(C_6H_5)}>CO$ s. Syst. No. 3889.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Phenylisocyanat.

Phenylisocyanatdichlorid $C_7H_5ONCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Tl. Phenylisocyanat in 10—15 Tln. Chloroform (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 294). — Krystalle. Äußerst unbeständig. Zerfällt leicht in Chlor und Phenylisocyanat. Mit Wasser entsteht Carbanilid.

Phenylisocyanatdibromid $C_7H_5ONBr_2$. *B.* Man läßt Brom in die Chloroform-Lösung des Phenylisocyanats eintropfen (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 296). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzazid (Bd. IX, S. 332) mit 1 Mol.-Gew. Brom, beide gelöst in Chloroform (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 215). — Krystalle. Zerfällt an der Luft leicht in Phenylisocyanat und Brom (G.).

Verbindung $C_{27}H_{21}O_6N_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) mit 3 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und etwas Benzol im Druckrohr bei 200° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 269; vgl. DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* 37, 4631 Anm. 5; MICHAEL, COBB, *A.* 363, 77). — Gelbliches Pulver. F: 123°; unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol (G., MEI.).

Tricarbanilsäureester des Phloroglucins $C_{27}H_{21}O_6N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)_3C_6H_3$ s. S. 336.

Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N$. *B.* Aus Dimethylketen (Bd. I, S. 731) in Äther und Phenylisocyanat (WEDEKIND, WEISSWANGE, *B.* 39, 1645). — F: 239°.

Verbindung $C_{18}H_{21}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Formyl-campher (Bd. VII, S. 591) mit Phenylisocyanat in Äther auf 100° (MICHAEL, *B.* 38, 46). — Nadeln (aus Äther). F: 138°.

Verbindung $C_{21}H_{18}O_3N_2$ aus α-Benzoinoxim (Bd. VIII, S. 175) und Phenylisocyanat. Krystalle (aus Äther). F: 124°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol (WERNER, DETSCHEFF, *B.* 38, 77).

Verbindung $C_{21}H_{18}O_3N_2$ aus β-Benzoinoxim (Bd. VIII, S. 175) und Phenylisocyanat. Nädelchen (aus warmem 40—50%igem Alkohol). F: 120°; leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther (W., D., *B.* 38, 78).

Verbindung $C_9H_{10}O_3N_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylisocyanat mit Formhydroxamsäuremethylester (Bd. II, S. 90) (BIDDLE, *Am.* 33, 65). — Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 123—123,5°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, heißem Wasser; leicht löslich in Chloroform.

Verbindung $C_{27}H_{20}O_2N_2$ [vielleicht 2-Oxo-4-phenylimino-3.5.5-triphenyl-oxazolidin = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N{:}C\text{———}C(C_6H_5)_2 \\ C_6H_5\cdot N\text{—}CO\text{—}O \end{matrix}$ (BISTRZYCKI, Privatmitteilung)]. *B.* Durch Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Phenylisocyanat mit 1 Mol.-Gew. Benzilsäure (Bd. X, S. 342) im Wasserbade und Behandeln des in Äther löslichen Reaktionsproduktes mit alkoh. Natronlauge

(LAMBLING, *Bl.* [3] **26**, 128). — Prismen (aus 95%igem Alkohol). F: 181°; schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform und Benzol (L.).

Verbindung $C_{13}H_{15}O_4N$. Die aus Phenylisocyanat und α-Formyl-propionsäure-äthylester entstehende Verbindung $C_{13}H_{15}O_4N$ ist als Carbanilsäurederivat des α-Oxymethylen-propionsäure-äthylesters $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 342) angeordnet.

Verbindung $C_{25}H_{21}O_4N_3$. *B.* Aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 644) oder Natriumäthylacetessigester (Bd. III, S. 691) und Phenylisocyanat in Äther neben Triphenylisocyanurat (Syst. No. 3889) (MICHAEL, *B.* **38**, 36). — Prismen (aus Benzol). F: 141—142°. Leicht löslich in CCl_4, Essigester, Aceton; leicht löslich in Ätzalkali und in Soda, aus diesen Lösungen durch Essigsäure fällbar. — $AgC_{25}H_{20}O_4N_3$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Kohlensäure-dimethylester-anil $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus einer Lösung von Phenylisocyaniddichlorid $C_6H_5\cdot N:CCl_2$ (S. 447) in Alkohol-Äther und der methylalkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriummethylat bei 50° (SMITH, *Am.* **16**, 392). — Flüssig. Kp_{18}: 123,5°. Anilin erzeugt in der Kälte Carbanilid.

Kohlensäure-diäthylester-anil $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylisocyaniddichlorid (S. 447) und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (SMITH, *Am.* **16**, 390). — Flüssig. Kp_{12}: 122°. Siedet bei 245° (nicht unzersetzt). Beständig gegen Alkalien. Wird von verd. Salzsäure in Anilin und Diäthylcarbonat (Bd. III, S. 5) zerlegt.

Kohlensäure-diphenylester-anil $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man versetzt mit Äther übergossenes Natrium (2 At.-Gew.) mit (2 Mol.-Gew.) Phenol, löst das gebildete Natriumsalz in Alkohol, versetzt mit (1 Mol.-Gew.) Phenylisocyaniddichlorid (S. 447) und erhitzt im Druckrohr auf 100° (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 977). — Würfel (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. Sehr beständig gegen Alkali. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Diphenylcarbonat und Anilin.

Kohlensäure-phenylester-[4-brom-phenylester]-anil $C_{19}H_{14}O_2NBr = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil (s. u.) und p-Bromphenolnatrium (H., M., *B.* **28**, 981). Aus Kohlensäure-[4-brom-phenylester]-chlorid-anil (S. 477) und Phenolnatrium (H., M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83°. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Anilin und Phenyl-[4-brom-phenyl]-carbonat (Bd. VI, S. 200).

Kohlensäure-bis-[4-brom-phenylester]-anil $C_{19}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Brom-phenolnatrium, gelöst in absol. Äther, mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyaniddichlorid auf 100° (H., M., *B.* **28**, 978). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Bis-[4-bromphenyl]-carbonat und Anilin.

Kohlensäure-methylester-chlorid-anil, Chlorameisensäure-phenyliminomethyläther, N-Phenyl-chlorformiminomethyläther $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat in eine Lösung von Phenylisocyaniddichlorid in einem Gemische aus absol. Alkohol und trocknem Äther (SMITH, *Am.* **16**, 391). — Öl. Kp: 215°. Kp_{15}: 104°.

Kohlensäure-äthylester-chlorid-anil, Chlorameisensäure-phenyliminoäthyläther, N-Phenyl-chlorformiminoäthyläther $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2,3 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, in ein Gemisch aus 17,4 g Phenylisocyaniddichlorid, 15 ccm trocknem Äther und 15 ccm absol. Alkohol unter Eiskühlung (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 73; SMITH, *Am.* **16**, 388). Man gießt in Eiswasser und schüttelt mit Äther aus; die mit Wasser gewaschene und über $CaCl_2$ entwässerte ätherische Lösung wird im Vakuum verdunstet (SM.). — Flüssig. Kp_{12}: 105°; D^{12}: 1,144 (SM.). Nur die völlig reine Substanz siedet unzersetzt im Vakuum; in Gegenwart von Beimengungen erfolgt aber Zersetzung in Phenylisocyanat und Äthylchlorid (SM.). Beständig gegen Alkalien (SM.). Wird von HCl bei —15° zerlegt in Äthylchlorid und Chlorformanilid, (L., ST., *Am.* **16**, 74). Konz. Salzsäure spaltet heftig in Äthylchlorid, Phenylisocyanat und Carbanilid (SM.). Trockner Bromwasserstoff bewirkt Zerlegung in Chlorformanilid und Äthylbromid sowie in Bromformanilid und Äthylchlorid; mit einer Lösung von Bromwasserstoffsäure in Äther erfolgt nur Spaltung in Chlorformanilid und Äthylbromid (L., ST., *Am.* **17**, 104). Liefert mit Silberbenzoat Phenyl-benzoyl-urethan $C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 435) (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 27, 35). Anilin spaltet in Carbanilid und Äthylanilin (SM.).

Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil, Chlorameisensäure-phenyliminophenyläther, N-Phenyl-chlorformiminophenyläther $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Phenylisocyaniddichlorid (S. 447) und 1 Mol.-Gew. Phenolnatrium einige Stunden stehen, erhitzt dann auf 100° und destilliert im Vakuum

(SMITH, *Am.* 16, 392; HANTZSCH, MAI, *B.* 28, 980). — F: 43° (SM.). Kp_{16}: 180°, Kp_{32}: 199° bis 200° (H., M.). Gibt beim Einleiten von HCl in die Petrolätherlösung unter Kühlung Orthokohlensäure-phenylester-dichlorid-anilid (S. 346) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 17, 107). Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol entsteht Carbanilsäurephenylester (S. 327) (H., M.). Mit Anilin entsteht α-Triphenyl-guanidin (S. 451) (SM.), mit Piperidin O.N-Diphenyl-N'-pentamethylen-isoharnstoff $C_5H_{10}N \cdot C(O \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3038) (H., M.).

Kohlensäure-[4-brom-phenylester]-chlorid-anil $C_{13}H_9ONClBr = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot O \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Phenylisocyaniddichlorid und p-Brom-phenolnatrium (HANTZSCH, MAI, *B.* 28, 981). — F: 45°. Kp: 227° (geringe Zers.). Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol entsteht Carbanilsäure-[4-brom-phenyl]-ester (S. 327), Ammoniak + Äther erzeugt N-Phenyl-O-[4-brom-phenyl]-isoharnstoff (S. 368). Mit Piperidin entsteht N-Phenyl-O-[4-brom-phenyl]-N'-pentamethylen-isoharnstoff $C_5H_{10}N \cdot C(O \cdot C_6H_4Br):N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3038).

Kohlensäure-dichlorid-anil, Phenylisocyaniddichlorid $C_7H_5NCl_2 = C_6H_5 \cdot N:CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volumen Chloroform (SELL, ZIEROLD, *B.* 7, 1228; NEF, *A.* 270, 284). Ebenso aus Phenylisocyanid (S. 191) (NEF, *A.* 270, 282). — Stechend, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 209—210° (korr.) (N.). Mit Silberoxyd entsteht Phenylisocyanat (SE., Z.). Zerfällt durch H_2S in Salzsäure und Phenylsenföl (SE., Z.). Wasser wirkt erst unter Druck bei 100° ein und erzeugt Carbanilid, CO_2 und salzsaures Anilin (SE., Z.). Alkohol wirkt sehr heftig ein und erzeugt Carbanilsäureäthylester (SE., Z.). Mit Eisessig entsteht Acetanilid (SE., Z.). Anilin wirkt äußerst heftig ein und liefert α-Triphenylguanidin (SE., Z.; NEF; HANTZSCH, MAI, *B.* 28, 982). Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht Kohlensäure-äthylester-chlorid-anil (S. 446) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 16, 73; SMITH, *Am.* 18, 388), mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat Kohlensäure-diäthylester-anil (SM., *Am.* 16, 390). Mit 1 Mol.-Gew. Phenolnatrium entsteht Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil (S. 446) (SM., *Am.* 16, 392; H., M., *B.* 28, 980), mit 2 Mol.-Gew. Phenolnatrium Kohlensäure-diphenylester-anil (H., M., *B.* 28, 977). Reizt die Schleimhäute des Schlundes, der Nase und der Augen heftig (SE., Z.).

Kohlensäure-äthylester-bromid-anil, Bromameisensäure-phenyliminoäthyläther, N-Phenyl-bromformiminoäthyläther $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot N:CBr \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylisocyaniddibromid (s. u.) und Natriumäthylat (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 17, 101). — Flüssig. Zerfällt in der Hitze in Phenylisocyanat und Äthylbromid. Chlorwasserstoff spaltet im wesentlichen in Phenylcarbamidsäurechlorid und Äthylbromid, daneben entstehen nur wenig Phenylcarbamidsäurebromid und Äthylchlorid.

Kohlensäure-dibromid-anil, Phenylisocyaniddibromid $C_7H_5NBr_2 = C_6H_5 \cdot N:CBr_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanid und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform bei —10° (L., ST., *Am.* 17, 100). — Flüssig. Kp_{18}: 127°.

O-Methyl-N-phenyl-N'-acyl-isoharnstoff $C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot R$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot R$ s. S. 367.

O-Methyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff-N-oxalylsäuremethylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Zersetzung des Halborthooxalsäure-trimethylester-anilids (S. 282) bei 270°, neben anderen Produkten (LANDER, *Soc.* 91, 970). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 131—133°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Diphenylparabansäure (Syst. No. 3614).

O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 10 g frisch destilliertem Carbodiphenylimid (S. 449) mit 2,9 g absol. Alkohol auf 160—190° (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* 27, 927). Man versetzt eine eiskalte Lösung von Carbodiphenylimid in absol. Alkohol mit einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff und tropft das Gemisch in Natriumäthylatlösung ein (L., ST., *Am.* 17, 112). — *Darst.* Man trägt 17,8 g Carbodiphenylimid, gelöst im 3-fachen Vol. absol. Alkohol, in die Lösung von 2,4 g Natrium in 30 g absol. Alkohol während 15 Minuten bei —5° ein; man läßt 12 Stdn. stehen, leitet feuchtes Kohlendioxyd ein, gießt in 1 l Wasser, behandelt nochmals mit CO_2 und extrahiert 2mal mit Äther; der ätherische Auszug wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdunstet; der Rückstand wird im Vakuum destilliert (ST., *B.* 28, 573). — Erstarrt nicht bei —15° (L., ST., *B.* 27, 927). Kp_{25}: 205—207° (L., ST., *Am.* 17, 113); Kp_{20}: 200° (L., ST., *B.* 27, 927). Kp_{10}: 182° (ST.). Leicht löslich in Ligroin und den anderen organischen Lösungsmitteln (L., ST., *B.* 27, 927). n_D^{20}: 1,6028 (ST.). Gibt beim Erhitzen auf 295—300° unter Entwicklung von Äthylen Carbanilid und polymeres Carbodiphenylimid (DAINS, *Am. Soc.* 21, 175). Wird durch längeres Stehen oder durch Eindampfen mit Wasser nicht verändert (DAINS, *Am. Soc.* 21, 166). Gibt beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Ligroinlösung ein Salz (Additionsprodukt), das beim Erhitzen auf 60—80° unter

Bildung von Äthylchlorid und Carbanilid zerfällt (L., St., *B.* **27**, 927). Den gleichen Zerfall erleidet O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff bei 80—100° (L., St., *B.* **27**, 927; *Am.* **17**, 112), sowie bei Stehen mit verd. Salzsäure (D., *Am. Soc.* **21**, 167). O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff wird von Schwefelwasserstoff unter Bildung von Carbanilid, Anilin, Äthylmercaptan und CS_2 zersetzt (D., *Am. Soc.* **21**, 177). Wird beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 160° zu Anilin, Alkohol und CO_2 verseift (D., *Am. Soc.* **21**, 166, 167, 172). Alkoholisches Ammoniak ist bei 140° ohne Einwirkung; bei 190—200° entstehen sehr geringe Mengen N.N'-Diphenyl-guanidin (D., *Am. Soc.* **21**, 173). Einw. von Essigsäureanhydrid auf O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff: D., *Am. Soc.* **22**, 194. Bei der Einw. von Acetylchlorid in Benzol entsteht neben N.N'-Diphenyl-harnstoff N.N'-Diphenyl-N-acetyl-harnstoff (S. 434); in analoger Weise erhält man mit Benzoylchlorid N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-harnstoff (S. 435) (D., *Am. Soc.* **21**, 181, 182). Beim Erhitzen mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 170° erfolgt Zersetzung unter Bildung von Thiocarbanilid, Phenylsenföl und COS (D., *Am. Soc.* **21**, 179). — $2C_{15}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. F: 113° (Zers.) (D., *Am. Soc.* **21**, 148).

O-Äthyl-N.N.N'-triphenyl-isoharnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Triphenyl-chlorformamidin (s. u.) und Natriumäthylat (Steindorff, *B.* **37**, 965). — Krystalle. F: 48—50°. Kp_{35}: 210—220°. Löslich in konz. Säuren. — Platinsalz. F: 81—83°.

O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff-N-oxalylsäureäthylester $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Zersetzung des Halborthooxalsäure-triäthylester-anilids (S. 283) bei 270°, neben anderen Produkten (Lander, *Soc.* **81**, 969). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—104°. Siedende Salzsäure erzeugt Diphenylparabansäure (Syst. No. 3614).

O-Isoamyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_5H_{11}) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumisoamylat auf Carbodiphenylimid in isoamylalkoholischer Lösung (Dains, *Am. Soc.* **21**, 148). — Farbloses Öl. Kp_{15}: 210°. n_D: 1,594 (bei Zimmertemperatur).

N-Phenyl-O-[4-brom-phenyl]-isoharnstoff $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4Br) \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(O \cdot C_6H_4Br):NH$ s. S. 368.

O.N.N'-Triphenyl-isoharnstoff $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von molekularen Mengen Carbodiphenylimid und Phenol auf 150—160° (Busch, Blume, Pungs, *J. pr.* [2] **79**, 521). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure. — Beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren und mit Ätzalkalien tritt Spaltung in Phenol und Carbanilid ein. — Oxalat $2C_{19}H_{16}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schmilzt unscharf bei 204°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Diphenyl-O-p-tolyl-isoharnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von molekularen Mengen Carbodiphenylimid mit p-Kresol auf 150° bis 160° (Bu., Bl., P., *J. pr.* [2] **79**, 522). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

N.N'-Diphenyl-O-α-naphthyl-isoharnstoff $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_{10}H_7) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid und α-Naphthol bei 160° (Bu., Bl., P., *J. pr.* [2] **79**, 523). — Gelbe Nadeln (aus Aceton oder aus Chloroform + Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in α-Naphthol und Carbanilid bezw. Anilin.

N.N'-Diphenyl-O-β-naphthyl-isoharnstoff $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_{10}H_7) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid und β-Naphthol bei 160° (Bu., Bl., P., *J. pr.* [2] **79**, 523). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol.

N.N'-Diphenyl-O-[3-oxy-phenyl]-isoharnstoff $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid und Resorcin bei 120° (Bu., Bl., P., *J. pr.* [2] **79**, 524). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in Benzol, Äther und Chloroform, kaum in Gasolin; leicht in verd. Salzsäure. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Resorcin und Carbanilid.

Kohlensäure-chlorid-[N.N'-diphenyl-amidin], Chlorameisensäure-[N.N'-diphenyl-amidin], N.N'-Diphenyl-chlorformamidin $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot NH \cdot C_6H_5$. Als solches kann das Monohydrochlorid des Carbodiphenylimids (S. 450) aufgefaßt werden.

Kohlensäure-chlorid-triphenylamidin, Chlorameisensäure-triphenylamidin, Triphenyl-chlorformamidin $C_{19}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Triphenylharnstoff und PCl_5 auf 120—130° (Steindorff, *B.* **37**, 964). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90—92°.

Kohlensäure-äthylimid-anil, Äthyl-phenyl-carbodiimid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C:N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer Benzollösung von N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff mit PbO (WEITH, *B.* 8, 1530). — Glasige Masse, die nach monatelangem Stehen krystallinisch wird. Beim Einleiten von HCl in die Benzollösung fällt ein krystallinischer Niederschlag $C_6H_5 \cdot N:C:N \cdot C_2H_5 + HCl$ aus. Beim Einleiten von H_2S entsteht wieder N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff. Verbindet sich mit Anilin zu N-Äthyl-N'.N''-diphenyl-guanidin (S. 369).

Kohlensäure-allylimid-anil, Allyl-phenyl-carbodiimid $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C:N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Entschwefelung des N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoffs (S. 391) in Benzollösung (DAINS, *Am. Soc.* 21, 162). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{16}: 150—165°. — $2C_{10}H_{10}N_2 + 3HCl$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Kohlensäure-allylimid-anil in Benzol mit trocknem HCl (D., *Am. Soc.* 21, 156).

Kohlensäuredianil, Diphenylcarbodiimid, monomeres Carbodiphenylimid, öliges Carbodiphenylimid, α-Carbodiphenylimid, gewöhnlich **Carbodiphenylimid** schlechthin genannt. $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C:N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von Phenylisocyanat (S. 437) im geschlossenen Rohr auf 180° (STOLLÉ, *B.* 41, 1125). *B.* Beim Eintragen von HgO in eine heiße Benzollösung von Thiocarbanilid (WEITH, *B.* 7, 10). Zweckmäßig entschwefelt man das Thiocarbanilid möglichst rasch durch einmalige Zugabe eines großen Überschusses von HgO, verdunstet sofort die benzolische Lösung und destilliert im Vakuum (SCHALL, PASCHKOWETZKY, *B.* 25, 2884; SCHALL, *B.* 27, 2696). Als Nebenprodukte bilden sich durch Einw. von Carbodiphenylimid auf Thiocarbanilid auch Triphenylguanidin und Pentaphenylbiguanid, von denen das destillierte Carbodiphenylimid durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem trocknem Petroläther (Kp: 40—60°) befreit werden kann (SCH., *J. pr.* [2] 58, 461). Bei der Destillation von N.N'.N''-Triphenyl-guanidin, neben Anilin (WEITH, *B.* 7, 1306). — Aus Triphenylisocyanurat (Syst. No. 3889) bei 300° (STOLLÉ, *B.* 41, 1125). Aus Carbonylthiocarbanilid $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{S}>C:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4298) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt neben COS (WILL, *B.* 14, 1486).

Sirup. Kp: 330—331° (korr.) (WEITH, *B.* 7, 1307). $Kp_{30,8}$: 218° (SCHALL, PASCHKOWETZKY, *B.* 25, 2880); Kp_{11}: 163—165° (STOLLÉ, *B.* 41, 1125). Sehr leicht löslich in Benzol (WEITH, *B.* 7, 10). — Erstarrt allmählich unter Verwandlung in die feste trimere Verbindung vom Schmelzpunkt 168—170° (β-Carbodiphenylimid, S. 450) (WEITH, *B.* 7, 10). Die gleiche Umwandlung erfolgt auch in benzolischer Lösung (LAUBENHEIMER, *B.* 13, 2156). Literatur über die Frage, ob außer dem monomeren Carbodiphenylimid und den beiden, S. 450 und 451 genannten trimeren Verbindungen (F: 168—170° und 196°) noch ein weiteres Polymeres — „γ-Carbodiphenylimid" — existiert: SCHALL, *Ph. Ch.* 12, 145; *B.* 26, 3064; 27, 2260, 2696; 29, 270; *J. pr.* [2] 55, 416; 58, 461; 64, 264; 81 [1910], 191; v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 27, 1283; 28, 1004; BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] 79, 519 Anm. — Schwefelwasserstoff, in die benzolische Lösung geleitet, erzeugt Thiocarbanilid (WEITH, *B.* 7, 1303). Leitet man H_2S bei 170° über Carbodiphenylimid, so entstehen Thiocarbanilid, N.N'.N''-Triphenyl-guanidin, Anilin und CS_2 (WEITH, *B.* 7, 14). Bei Einw. von $AlCl_3$ auf die durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung von Carbodiphenylimid erhaltenen Hydrochloride entsteht 2.4-Bis-phenylimino-3-phenyl-chinazolin-tetrahydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_5}{NH \text{———} C:N \cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3591) (MC COY, *B.* 30, 1090, 1682; *Am.* 21, 132). Carbodiphenylimid, in Benzol gelöst, vereinigt sich mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Hydrazin in Alkohol zu Tetraphenyl-hydrazodicarbonamidin $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_5$ (S. 385) (BUSCH, ULMER, *B.* 35, 1723). Wird von konz. Salzsäure bei 250° in CO_2 und Anilin gespalten (WEITH, *B.* 7, 849). Geht beim Kochen mit wäßr. Alkohol, rascher mit alkoholischer Salzsäure in Carbanilid über (WEITH, *B.* 7, 12). Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 160—190° entsteht O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff (S. 447) (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* 27, 927). Dieser entsteht in glatter Reaktion beim Hinzufügen einer absolut-alkoholischen Lösung von Carbodiphenylimid zu einer Natriumäthylatlösung bei —5° (STIEGLITZ, *B.* 28, 573). Carbodiphenylimid gibt beim Erhitzen mit Phenol auf 150—160° O.N.N'-Triphenyl-isoharnstoff (S. 448) (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] 79, 521). Sättigt man eine Lösung von Carbodiphenylimid und Phenol in Benzol mit HCl und destilliert das Lösungsmittel ab, so erhält man Hexaphenyl-isomelamin von nebenstehender Formel (Syst. No. 3899) neben Pentaphenylbiguanid (S. 466) und O.N.N'-Triphenyl-isoharnstoff (BU., BL., P., *J. pr.* [2] 79, 541). Carbodiphenylimid liefert in Benzol mit einer äther. Pikrinsäurelösung N.N'-Diphenyl-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1671) (BU., BL., P., *J. pr.* [2] 79, 529). Carbodiphenylimid gibt mit Blausäure in Benzol (LAUBENHEIMER, *B.* 13, 2157) oder schneller mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (GEIGY u. Co., D. R. P. 115169; *C.* 1900 II, 1140) Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] (Hydrocyancarbodiphenylimid; S. 292). Bei der Einw. eines

$$\begin{array}{c} N \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5 \cdot N \diagup C \diagdown N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N:C \diagdown N \diagup C:N \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Überschusses von Eisessig auf Carbodiphenylimid in Abwesenheit eines Lösungsmittels entstehen Carbanilid, Acetanilid, Essigsäureanhydrid und CO_2; läßt man äquivalente Mengen von Carbodiphenylimid und Eisessig in Benzol-Lösung aufeinander einwirken und engt die Lösung ein, so entstehen Phenylisocyanat und Acetanilid; bei einem Überschuß von Eisessig wird in Benzol-Lösung Carbanilid erhalten (Busch, Blume, Pungs, *J. pr.* [2] **76**, 537; vgl. Schall, *B.* **27**, 2696; Dains, *Am. Soc.* **21**, 156). Äquimolekulare Mengen Carbodiphenylimid und Eisessig in Lösung gehen N.N'-Diphenyl-N-acetyl-harnstoff (S. 434) (Sch., *J. pr.* [2] **64**, 261; Bu., Bl., P., *J. pr.* [2] **79**, 536). Carbodiphenylimid gibt mit 1 Mol.-Gew. Benzamidin (Bd. IX, S. 280) N.N'-Diphenyl-N''-iminobenzyl-guanidin (S. 452) mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzamidin eine Verbindung $C_{33}H_{28}N_6$ (s. u.) (Ley, Müller, *B.* **40**, 2954). Carbodiphenylimid vereinigt sich in Gegenwart von etwas Natriumäthylat leicht mit Verbindungen, die eine saure Methylengruppe enthalten, z. B. mit Malonester zu Methan-tricarbonsäure-diäthylester-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 316) (W. Traube, Eyme, *B.* **32**, 3177). Beim Erhitzen von Carbodiphenylimid mit CS_2 auf 140—150° im geschlossenen Rohr wird Phenylsenföl gebildet (Weith, *B.* **7**, 1308). Carbodiphenylimid verbindet sich lebhaft mit Anilin zu N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (S. 451) (Weith, *B.* **7**, 13). Mit überschüssigem Anilin entsteht Pentaphenylbiguanid (Marckwald, *A.* **286**, 361). Carbodiphenylimid sowie sein salzsaures Salz geben beim Erhitzen mit Carbanilid Phenylisocyanat und N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (Weith, *B.* **6**, 815, 816). Thiocarbanilid wirkt auf Carbodiphenylimid bei 150° unter Bildung von Phenylsenföl und N.N'.N''-Triphenyl-guanidin ein (Weith, *B.* **9**, 810); dieselbe Umwandlung erfolgt schneller beim Erwärmen einer benzolischen Lösung von Carbodiphenylimid mit Thiocarbanilid und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade (Weith, *B.* **6**, 811). Carbodiphenylimid gibt mit Anthranilsäure in siedendem Benzol 2.4-Dioxo-3-phenyl-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (Busch, Blume, Pungs, *J. pr.* [2] **76**, 539). Mit m-Amino-benzoesäure in siedendem Benzol bildet sich m-Phenylureido-benzoesäure-anilid (Syst. No. 1905); analog verläuft die Reaktion mit p-Amino-benzoesäure (Bu., Bl., P.). Aus äquimolekularen Mengen Carbodiphenylimid und Phenylhydrazin in Benzol entsteht das Triphenyl-aminoguanidin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2040) (Busch, *B.* **33**, 858). Mischt man 2 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol, dunstet ab und erhitzt den Rückstand bis auf ca. 190°, so entsteht Tetraphenylguanazol

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \text{——} \quad \text{——} NH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot N : C \text{—} N(C_6H_5) \text{—} C : N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3888) (Schall, *J. pr.* [2] **64**, 268; Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1718). Carbodiphenylimid läßt sich durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard in N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 248) überführen; analog reagieren Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumchlorid und α-Naphthyl-magnesiumbromid (Busch, Hobein, *B.* **40**, 4297).

Hydrochloride und Chloroplatinate des Carbodiphenylimids $C_{13}H_{10}N_2 + HCl$. Wird von Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **17**, 107, 110; Dains, *Am. Soc.* **21**, 152, als Kohlensäure-chlorid-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot NH \cdot C_6H_5$ aufgefaßt. *B.* Bei kurzem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine abgekühlte Lösung von 1 Tl. frisch destilliertem Carbodiphenylimid in 7 Tln. Ligroin (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **17**, 111; vgl. Weith, *B.* **7**, 11; **6**, 816 Anm. 2). F: 92—95° (Zers.); leicht löslich in Chloroform und Benzol (L., St.). Liefert mit Natriumäthylat O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff (L., St.). — $C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1 Tl. Carbodiphenylimid in 20 Tln. Benzol mit Chlorwasserstoff; man läßt 1 Tag verschlossen stehen (L., St., *Am.* **17**, 108). Prismen. Schmilzt gegen 130° unter Zersetzung. Löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Ligroin. Wird von Wasser unter Bildung von Carbanilid zerlegt. — $2C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. *B.* Durch Zugabe von Äther zu einer absolut-alkoholischen Lösung von Carbodiphenylimid und H_2PtCl_6 (Dains, *Am. Soc.* **21**, 152). Gelb. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, durch Wasser nicht leicht zersetzlich. Beginnt bei 143° sich zu zersetzen und schmilzt vollständig bei 150° zu einem dunkelroten Öl. — $C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. *B.* Entsteht nicht durch Zugabe eines Überschusses von H_2PtCl_6 zu Carbodiphenylimid-Lösung, dagegen aus absolut-alkoholischen Lösungen von O-Äthyl-N.N'-diphenyl-isoharnstoff und H_2PtCl_6 (D., *Am. Soc.* **21**, 153). Rotbraune Nadeln. F: oberhalb 250°.

Verbindung $C_{33}H_{28}N_6$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid und 1 Mol.-Gew. Benzamidin in äther. Lösung (Ley, Müller, *B.* **40**, 2957). — Gelbe Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 236°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol und Chloroform, unzersetzt löslich in heißer konz. Schwefelsäure. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Beständig gegen siedendes alkoholisches Kali.

Trimeres Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkt 168—170°, festes Carbodiphenylimid, β-Carbodiphenylimid $C_{39}H_{30}N_6$. Zur Molekulargröße vgl. v. Miller, Plöchl, *B.* **27**, 1283; **23**, 1008. Zur Konstitution s. Busch, Blume, Pungs, *J. pr.* [2] **76**, 519, 520. — *B.* Das ölige monomere Carbodiphenylimid (S. 449) wandelt sich beim Stehen für sich oder in Benzol-Lösung in die trimere Verbindung um (Weith, *B.* **7**, 11; Laubenheimer,

B. **13**, 2156; vgl. v. M., P., *B.* **26**, 1007; SCHALL, *J. pr.* [2] **58**, 461). — Krystallinische Masse. F: 160—161° (v. M., P.), 168—170° (W., *B.* **7**, 11). Sehr wenig löslich in Benzol und anderen Lösungsmitteln (W., *B.* **7**, 11). Scheidet sich aus Benzol in benzolhaltigen prismenförmigen Krystallen aus, die an der Luft zu einem weißen Krystallpulver zerfallen, welches bei 100° zu sintern beginnt und bei 154° schmilzt (v. M., P.). Wird beim Erhitzen in die monomere Verbindung zurückverwandelt (SCHALL, PASCHKOWETZKY, *B.* **25**, 2890). Konz. Salzsäure spaltet bei 250° in CO_2 und Anilin (W., *B.* **7**, 849). Wird von H_2S, HCN, Anilin in der Kälte nicht angegriffen (v. M., P.).

Trimeres Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkt 196°, Hexaphenylisomelamin $C_{39}H_{30}N_6 = C_6H_5\cdot N:C<^{N(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}_{N(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 3889.

N.N'.N''-Triphenyl-guanidin, α-Triphenylguanidin $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man läßt bei 170° CO_2 durch eine Mischung von Anilin und PCl_3 strömen (MERZ, WEITH, *B.* **2**, 622). Bei der Einw. von Chlorschwefel auf ein Gemisch von Anilin und CS_2 (CLAUS, KRALL, *B.* **4**, 99). Entsteht bei der Zersetzung von Chloroform in Gegenwart von Anilin bei hoher Temperatur (LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 903). Bei der Einw. von Perchlormethylmercaptan $CCl_3\cdot SCl$ (Bd. III, S. 135) auf 6 Mol.-Gew. Anilin, neben 4.4'-Diamino-diphenylsulfid (Thioanilin) $(H_2N\cdot C_6H_4)_2S$ und Thiocarbanilid (RATHKE, *A.* **167**, 213). Aus Carbanilid beim Erhitzen am Rückflußkühler (MERZ, WEITH, *Z.* **1866**, 585; BARR, *B.* **16**, 1765), beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 502), beim Erhitzen mit trocknem Natriumäthylat im Wasserstoffstrom auf 220° (HENT., *J. pr.* [2] **27**, 500), sowie beim Erhitzen mit Anilin und PCl_3 (MERZ, WEITH, *Z.* **1866**, 659). Beim Erhitzen des Thiocarbanilids für sich (M., W., *Z.* **1868**, 584). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Kupfer auf 150—200° (M., W., *Z.* **1866**, 513; **1866**, 588). Beim Schmelzen von Thiocarbanilid mit Chlorblei (M., W., *Z.* **1866**, 586) oder Mercurichlorid (BUFF, *B.* **2**, 498). Bei mehrstündigem Erhitzen von Thiocarbanilid mit konz. Salzsäure (RATHKE, *B.* **12**, 773; vgl. M., W., *Z.* **1866**, 589). Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid (HOFMANN, *B.* **2**, 453, 455). Aus Thiocarbanilid und Anilin beim Erhitzen zum Sieden (HOFMANN, *B.* **2**, 457) oder in siedender alkoh. Lösung in Gegenwart von Jod (HOF., *B.* **2**, 457), HgO, PbO (HOF., *B.* **2**, 458) oder $Pb(OH)_2$ (ALWAY, VAIL, *Am.* **26**, 162). Aus Thiocarbanilid und Mercurianilid $(C_6H_5\cdot NH)_2Hg$ (S. 116) (MONTECCHI, *G.* **28** II, 435). Aus Thiocarbanilid in siedendem Alkohol durch amorphes p-Amino-phenylquecksilberchlorid $(H_2N\cdot C_6H_4\cdot HgCl)_x$ (Syst. No. 2355) (FORSTER, *A.* **175**, 32; vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2040). Aus 1 Mol.-Gew. Phenylisocyaniddichlorid (S. 447) und 4 Mol.-Gew. Anilin, verdünnt mit Äther (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 982; vgl. SELL, ZIEROLD, *B.* **7**, 1231; NEF, *A.* **270**, 282). Aus Carbodiphenylimid (S. 449) und Anilin (WEITH, *B.* **7**, 13). Aus Carbodiphenylimid oder seinem salzsauren Salz durch Erhitzen mit Carbanilid (WEITH, *B.* **6**, 815, 816). Aus Carbodiphenylimid und Thiocarbanilid beim Erhitzen auf 150° oder beim Erwärmen in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade (WEITH, *B.* **6**, 811). — *Darst.* Man schmilzt Carbanilid mit Natron, löst die Schmelze in verd. Salzsäure und fällt durch etwas rauchende Salzsäure das salzsaure Salz des N.N'.N''-Triphenyl-guanidins (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 502). Äquimolekulare Mengen Anilin und Thiocarbanilid werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit PbO versetzt; die von PbS befreite Lösung wird mit Wasser gefällt (HOFMANN, *B.* **2**, 458). Man kocht äquimolekulare Mengen Thiocarbanilid und Anilin in Alkohol mit frisch bereitetem Bleihydroxyd 10 Minuten lang; aus der filtrierten alkoholischen Lösung fällt man unter Kühlung mittels konz. Salpetersäure das Nitrat des Triphenylguanidins aus (ALWAY, VAIL, *Am.* **28**, 162).

Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (GRÜNLING, *Z. Kr.* **7**, 583; *J.* **1883**, 490; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 308). F: 143° (MERZ, WEITH, *Z.* **1868**, 609), 144—144,5° (DIXON, *Soc.* **75**, 405). Wird die geschmolzene Substanz rasch abgekühlt, so erstarrt sie amorph; durch Erwärmen auf 60° wird die Substanz krystallinisch unter Wärmeentwicklung (GIBAUD, *Bl.* [2] **46**, 506). Spurenweise löslich in siedendem Wasser; löslich in 22 Tln. absoluten Alkohols von 0° (M., W., *Z.* **1868**, 609); Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 292. Zerfällt bei der Destillation in Carbodiphenylimid und Anilin (WEITH, *B.* **7**, 1306), während bei der Destillation im CO_2-Strome noch Carbanilid auftritt (M., W., *Z.* **1870**, 74). Konzentrierte Kalilauge bewirkt totale Zerlegung in CO_2 und Anilin; ebenso wirkt konz. Salzsäure bei hoher Temperatur (M., W., *Z.* **1866**, 591). Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch geschmolzenes, auf ca. 170° erhitztes α-Triphenylguanidin entstehen Anilin und wenig Thiocarbanilid (M., W., *Z.* **1870**, 72). Liefert mit Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541) die Verbindung $C_6H_5\cdot N:C<^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}>CO + HCl$ (Syst. No. 3587) (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] **32**, 23). Triphenylguanidin wird beim Erhitzen mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 140° in Phenylsenföl und Thiocarbanilid übergeführt (HOBRECKER, *B.* **2**, 689). — Zur Erkennung des α-Triphenylguanidins eignet sich das Pikrat (PRELINGER, *M.* **13**, 99).

$C_{19}H_{17}N_3 + HCl + H_2O$ (WEITH, *B.* **8**, 816). Prismen. Schmilzt bei ca. 238° (Zers.) (DIXON, *Soc.* **75**, 405), bei 241—242° unter vorhergehender Sublimation (WEITH, *B.* **8**, 817 Anm. 1). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 51 Tln. Wasser von 0° (MERZ, WEITH, *Z.* **1868**, 609). In Salzsäure weniger löslich als in Wasser (M., W., *Z.* **1868**, 513). — $C_{19}H_{17}N_3 + HNO_3$. Blättchen. Löslich in 300 Tln. Wasser von 0° (M., W., *Z.* **1868**, 609). — $C_{19}H_{17}N_3 + H_2SO_4$. Nadeln (M., W., *Z.* **1868**, 610). — Acetat $C_{19}H_{17}N_3 + C_2H_4O_2$ (bei 80°). Prismen. Verliert bei ca. 130° alle Säure (M., W., *Z.* **1868**, 513). — Oxalat $C_{19}H_{17}N_3 + C_2H_2O_4$. Wenig lösliche Blättchen (M., W., *Z.* **1868**, 610). — Pikrat $C_{19}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol); krystallisiert aus Aceton mit 1 Mol. Krystallaceton (PRELINGER, *M.* **13**, 98). Schmilzt bei 176—178° (PR.), 180° (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 184). 1 Tl. löst sich bei 15° in 12200 Tln. Wasser; schwer löslich in Äther, CS_2 und Benzol (PR.). — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Löslich in 1100 Tln. Wasser von 0° (M., W., *Z.* **1868**, 609).

N.N.N'-Triphenyl-guanidin, β-Triphenylguanidin $C_{19}H_{17}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 430.

N.N.N'.N''-Tetraphenyl-guanidin $C_{25}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Triphenyl-chlorformamidin (S. 448) und 2 Mol.-Gew. Anilin auf ca. 190° (STEINDORFF, *B.* **37**, 964). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—140°. — Chloroplatinat. F: 240—242°.

N.N.N'.N'-Tetraphenyl-guanidin $C_{25}H_{21}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot N(C_6H_5)_2$ s. S. 430.

Pentaphenylguanidin $C_{31}H_{25}N_3 = C_6H_5 \cdot N:C[N(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus Triphenylchlorformamidin und Diphenylamin (STEINDORFF, *B.* **37**, 965). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177—179°.

N.N'.N''-Triphenyl-N.N'-diacetyl-guanidin $C_{23}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:C[N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und Essigsäureanhydrid (MC CREATH, *B.* **8**, 383). — Krystalle. F: 131°. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in N.N'.N''-Triphenylguanidin und Essigsäure.

N.N'-Diphenyl-N''-iminobenzyl-guanidin, N-[N.N'-Diphenyl-guanyl]-benzamidin $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. (Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Benzol ermittelt.) *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzamidin in äther. Lösung und 1 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid (S. 449) (LEY, MÜLLER, *B.* **40**, 2954). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol mit stark gelber Farbe. Die alkalisch-wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch. — Gibt mit alkoh. Kali Benzonitril und N.N'-Diphenyl-guanidin. Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_{22}H_{18}N_4$ (s. u.). — $Cu(C_{20}H_{17}N_4)_2$. Gelbgraue, fast weiße Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester. — $Co(C_{20}H_{17}N_4)_3$. Tiefgelbe Krystalle. Leicht löslich in Chloroform mit rotbrauner Farbe, löslich in Benzol, kaum löslich in Alkohol. — Nickelsalz. Oelbrote Nadeln. Löslich in Benzol mit rotbrauner Farbe. — Hydrochlorid $C_{20}H_{18}N_4 + HCl$. Nadeln. F: 252° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — Sulfat. Nadeln.

Verbindung $C_{22}H_{18}N_4$, vielleicht $C_6H_5 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=\!=\!=C(C_6H_5)}{N(C_6H_5) \cdot C(CH_3)}>N$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N''-iminobenzyl-guanidin beim Erwärmen mit mehr als 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (LEY, MÜLLER, *B.* **40**, 2956). — Gelbe blättrige Krystalle. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton mit tief rotgelber Farbe; schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gegen Säuren und Alkalien auch in der Wärme sehr beständig. — Hydrochlorid. Nadeln.

N.N'.N''-Triphenyl-N.N'-dibenzoyl-guanidin $C_{33}H_{25}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:C[N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und Benzoesäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 100° (MC CREATH, *B.* **8**, 383). — Blätter (aus Alkohol).

N-Phenyl-N'-cyan-guanidin $C_8H_8N_4 = C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ s. S. 370.

N.N'-Diphenyl-N''-guanyl-guanidin, α-Diphenylbiguanid $C_{14}H_{15}N_5 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ s. S. 371.

Triphenylbiguanid $C_{20}H_{19}N_5 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_5$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 371.

N-Phenyl-N'-[diphenyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit N.N'-Diphenyl-N''-anilinothioformyl-guanidin $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, S. 405.

N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH_2$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot NH_2$ s. S. 384.

N''-Benzalamino-N.N'-diphenyl-guanidin $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ s. S. 385.

N″-[3-Nitro-benzalamino]-N.N′-diphenyl-guanidin $C_{20}H_{17}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ s. S. 385.

N″-Desylidenamino-N.N′-diphenyl-guanidin $C_{27}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. S. 385.

N″-Benzamino-N.N′-diphenyl-guanidin $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. S. 385.

N″-[ω-Phenyl-ureido]-N.N′-diphenyl-guanidin $C_{20}H_{19}ON_5 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 385.

Hydrazin-N.N′-dicarbonsäure-bis-[diphenyl-amidin], Tetraphenyl-hydrazodicarbonamidin $C_{26}H_{24}N_6 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_5$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ s. S. 385.

N″-[ω-Phenyl-thioureido]-N.N′-diphenyl-guanidin $C_{20}H_{19}N_5S = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ s. S. 414.

[N″-Amino-N.N′-diphenyl-guanidin]-ω-dithiocarbonsäure $C_{14}H_{14}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2H$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot NH \cdot CS_2H$ s. S. 385.

f) Schwefel- und Selen-Analoga des Carbanils und ihre Derivate.

Thiokohlensäure-anil, Thiocarbanil, Phenylisothiocyanat, Phenylsenföl $C_7H_5NS = C_6H_5 \cdot N:CS$.

Bildung.

Man fügt tropfenweise Anilin zu einer Lösung von Thiophosgen (Bd. III, 134) in Äther, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist (Rathke, *A.* 167, 218). Beim Erhitzen von Phenylisocyanid (S. 191) mit Schwefel (Weith, *B.* 6, 211). Beim Erhitzen von Phenylisocyanat (S. 437) oder von Phenylurethan (S. 320) mit Phosphorpentasulfid auf 160° (Michael, Palmer, *Am.* 6, 258). Neben anderen Produkten aus Phenylthioharnstoff (S. 388), Salzsäure und Natriumnitrit bei 3—5° (Haager, Doht, *M.* 27, 277). Aus Thiocarbanilid (S. 394) durch Einw. von Phosphorpentoxyd (A. W. Hofmann, *J.* 1858, 349) oder von sirupöser Phosphorsäure, von Chlorwasserstoff (A. W. Hof., *J.* 1858, 349; *B.* 15, 985), konz. Salzsäure (Merz, Weith, *Z.* 1868, 589), rauchender Salzsäure (Weith, *B.* 8, 210) oder siedendem Essigsäureanhydrid (Werner, *Soc.* 59, 399, 400; vgl. Hugershoff, *B.* 32, 3649). Aus Thiocarbanilid beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 50° (neben Acetanilid und geringen Mengen N.N′-Diphenyl-acetamidin, S. 248) oder beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150° (neben Benzanilid und Spuren von N.N′-Diphenyl-benzamidin, S. 273) (Dains, *Am. Soc.* 22, 192). Neben N.N′.N″-Triphenyl-guanidin (S. 451) (A. W. Hof., *B.* 2, 453) und Anilin (Rudnew, Ж. 10, 184; *B.* 11, 987) beim Behandeln einer siedenden alkoholischen (A. W. Hof., *B.* 2, 453) oder besser, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, einer benzolischen (Rud.) Lösung von Thiocarbanilid mit Jod. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Thiocarbanilid mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Gegenwart von Benzol im geschlossenen Rohr auf 180°, neben Carbanilid (Goldschmidt, Meissler, *B.* 27, 272). Beim Erhitzen von Carbodiphenylimid (S. 449) mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 140—150° (Weith, *B.* 7, 1308). Neben N.N′.N″-Triphenyl-guanidin, aus Carbodiphenylimid und Thiocarbanilid durch mehrstündiges Erhitzen im Ölbade auf 150° oder besser durch kurzes Erwärmen der Benzollösung auf dem Wasserbade in Gegenwart von alkoh. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure (Weith, *B.* 9, 810, 813). Beim Erhitzen von S-Methyl-N.N′-diphenyl-isothioharnstoff (S. 460) mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 160°, neben Dithiocarbanilsäure-methylester (S. 415) (Will, *B.* 15, 342). Neben Dimethyldisulfid (Bd. I, S. 291) beim Erhitzen von S.S′-Dimethyl-N.N′-diphenyl-isothiuramdisulfid (S. 464) im geschlossenen Rohr auf 100—130° (v. Braun, *B.* 36, 2264). Beim Erhitzen von N.N′-Diphenyl-benzamidin (S. 273) mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 130—140°, neben Thiobenzanilid (Bernthsen, *A.* 192, 34).

Darstellung.

Man erhitzt 30 g Thiocarbanilid mit 120 g konz. Salzsäure am absteigenden Kühler, bis ca. 20 ccm Flüssigkeit zurückgeblieben sind (Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 218).

Physikalische Eigenschaften.

Farblose, nach Senföl riechende Flüssigkeit (A. W. Hofmann, *J.* 1858, 349). F: —21° (korr.) (v. Schneider, *Ph. Ch.* 22, 234). Kp_{762}: 222° (A. W. Hof., *J.* 1858, 349; *C. r.* 47, 423); Kp_{760}: 221° (korr.) (Perkin, *Soc.* 69, 1204), 218,5° (Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 96); $Kp_{748,8}$: 219,8° (R. Schiff, *B.* 19, 568); $Kp_{748,3}$: 220,1° (korr.) (Nasini, Scala, *G.* 17, 69, 70; *R. A. L.* [4] 2, 620); $Kp_{720,4}$: 219° bis 219,2° (Bolle, Guye, *C.* 1905 I, 868); Kp_{63}: 131,8°; $Kp_{37,3}$: 121,0°; $Kp_{32,08}$: 117,1°; $Kp_{11,92}$: 95° (Kahl., Siedetemperatur und Druck, S. 96). Mit Wasser unzersetzt destillierbar (A. W. Hof., *J.* 1858, 349; *C. r.* 47, 424). D_4^0: 1,1503; D_4^{25}: 1,1278 (Walden, *Ph. Ch.* 55,

228); D_4^0: 1,1477 (PER., *Soc.* **69**, 1204); $D_4^{23,4}$: 1,12891 (NA., SCA.); D_4^{220}: 0,9398 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 568); D_{15}^{15}: 1,1382; D_{25}^{25}: 1,1314 (PER., *Soc.* **69**, 1204). $D^{12,5}$: 1,1400; $D^{33,8}$: 1,1148; $D^{54,8}$: 1,1000; $D^{75,6}$: 1,0781; $D^{109,2}$: 1,0493; $D^{138,8}$: 1,0083 (BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868, 869). $n_\alpha^{23,4}$: 1,63959; $n_D^{23,4}$: 1,64918; $n_\gamma^{23,4}$: 1,69938 (NA., SCA., *G.* **17**, 70). Molekulare Oberflächenspannung: BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. Innere Reibung bei 0° und 25°: WAL., *Ph. Ch.* **55**, 228. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1019,0 Cal., bei konstantem Druck: 1020,3 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 445). Magnetisches Drehungsvermögen: PER., *Soc.* **69**, 1244. Dielektr.-Konst.: WAL., *Ph. Ch.* **46**, 179; EGGERS, *C.* **1904** I, 1390. Elektrisches Leitvermögen: WAL., *Ph. Ch.* **46**, 179.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung anorganischer Reagenzien. Phenylsenföl gibt beim Kochen mit viel überschüssigem Kupferpulver unter intermediärer Bildung von Phenylisocyanid (S. 191) Benzonitril (WEITH, *B.* **6**, 212). Phenylsenföl wird von Aluminiumamalgam in Äther zu Thiocarbanilid und Methylmercaptan reduziert (GUTBIER, *B.* **34**, 2034). Schwefelwasserstoff wirkt auf Phenylsenföl bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von CS_2 und Thiocarbanilid ein (PROSKAUER, SELL, *B.* **9**, 1266). Leitet man Chlor in eine Lösung von Phenylsenföl in Chloroform bis zur Sättigung ein, so erhält man Phenylisocyanid-dichlorid $C_6H_5\cdot N:CCl_2$ (S. 447) (SELL, ZIERROLD, *B.* **7**, 1228; NEF, *A.* **270**, 284). Bei der Einw. von Chlor auf überschüssiges Phenylsenföl in Chloroform entsteht ein chlorhaltiges Produkt (Krystalle, F: 150—160°), das durch Wasser oder Alkohol in HCl und Phenyl-phenylimino-disulfazolidon („Phenylsenföloxyd") $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\!-\!\!-\!N\cdot C_6H_5\\ \quad\quad\;\; S\cdot S\cdot CO\end{array}$ (Syst. No. 4445) zerlegt wird (HELMERS, *B.* **20**, 786; vgl. HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 279). Beim Versetzen einer Lösung von Phenylsenföl in dem 3-fachen Volumen Chloroform mit der gleichen Gewichtsmenge Brom in dem 3-fachen Volumen Chloroform erhielten PROSKAUER, SELL (*B.* **9**, 1262) eine tieforangerot gefärbte krystallinische Masse, die beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig Phenyl-phenyliminothion-disulfazolidin („Phenylsenfölsulfid") $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\!-\!\!-\!N\cdot C_6H_5\\ \quad\quad\;\; S\cdot S\cdot CS\end{array}$ (Syst. No. 4445) neben anderen Produkten lieferte. HELMERS (*B.* **20**, 788) erhielt bei der Einw. von Brom auf Phenylsenföl in Chloroform oder Essigsäure unter ähnlichen Bedingungen nach intermediärem Auftreten einer roten krystallinischen Verbindung eine in hellgelben Blättchen krystallisierende bromhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 190°, die beim Erwärmen mit Alkohol in Phenyl-phenylimino-disulfazolidon („Phenylsenföloxyd") $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\!-\!\!-\!N\cdot C_6H_5\\ \quad\quad\;\; S\cdot S\cdot CO\end{array}$ (Syst. No. 4445) überging. Die Einw. von Brom auf Phenylsenföl in Chloroformlösung in Gegenwart von wasserhaltigem Methylalkohol oder Äthylalkohol führt zur Bildung von 2.4-Dibrom-carbanilsäuremethylester bezw. -äthylester (Syst. No. 1670) neben einer geringen Menge einer bei 192° schmelzenden, in tiefgelben Nadeln krystallisierenden, schwefelhaltigen Verbindung, die beim Kochen mit Alkohol in bromwasserstoffsaures Phenyl-phenylimino-disulfazolidon (Syst. No. 4445) übergeht (FROMM, HEYDER, *B.* **42**, 3800; vgl. FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 196; HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 279). Läßt man eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Phenylsenföl in absol. Äthylalkohol oder Isobutylalkohol stehen, so scheidet sich allmählich salzsaures Anilin ab (PINNER, *B.* **14**, 1083). Phenylsenföl liefert beim Erhitzen mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 250—260° 2-Thion-benzthiazolin $C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{S}\!>\!CS$ (Syst. No. 4278) (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* **24**, 1405). Beim Leiten von Schwefeltrioxyddämpfen über Phenylsenföl entsteht die Verbindung $C_7H_5O_3NS_2$ (S. 458) (MAGATTI, *B.* **11**, 2267). Läßt man zu Phenylsenföl in der Wärme tropfenweise Chlorsulfonsäure fließen, so bilden sich wenig Phenyl-phenylimino-thion-disulfazolidin $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\!-\!\!-\!N\cdot C_6H_5\\ \quad\quad\;\; S\cdot S\cdot CS\end{array}$ (Syst. No. 4445) und eine Verbindung $C_7H_7O_4NS_2$ (S. 459) (PAWLEWSKI, *B.* **22**, 2200). Chlorschwefel wirkt bei erhöhter Temperatur auf Phenylsenföl unter Bildung geringer Mengen Phenylisocyanid-dichlorid (S. 447) ein (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 9). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 160° entstehen Phenylisocyanid-dichlorid und 2-Chlor-benzthiazol $C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}\!>\!C\cdot Cl$ (Syst. No. 4195) (A. W. HOF., *B.* **12**, 1127; **13**, 8). Phenylsenföl liefert beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° (CAIN, COHEN, *Soc.* **59**, 328) oder beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Alkalien (BAMBERGER, *B.* **14**, 2642) CO_2, H_2S und Thiocarbanilid. Phenylsenföl verbindet sich direkt mit Ammoniak zu Phenylthioharnstoff (S. 388) (A. W. HOF., *J.* **1858**, 349; *C. r.* **47**, 424), mit Hydroxylamin zu N'-Oxy-N-phenyl-thioharnstoff (S. 412) (E. FISCHER, *B.* **22**, 1934; TIEMANN, *B.* **22**, 1939;

VOLTMER, *B.* **24**, 378; v. D. KALL, *A.* **263**, 261). Aus äquimolekularen Mengen Phenylsenföl und Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung entsteht 4-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 412) (PULVERMACHER, *B.* **26**, 2812; **27**, 615; vgl. BUSCH, *B.* **42**, 4600). Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Phenylsenföl mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bildet sich Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid (S. 414) (FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* **26**, 2880). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl mit 1 Mol.-Gew. rotem Quecksilberoxyd auf 170° bildet sich Phenylisocyanat (S. 437) (KÜHN, LIEBERT, *B.* **23**, 1536; vgl. A. W. HOF., *B.* **2**, 455). Beim Erwärmen von Phenylsenföl mit der gleichen Gewichtsmenge $AlCl_3$ auf dem Wasserbade tritt der Geruch nach Phenylisocyanid auf; zerlegt man das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man Phenyl-phenylimino-thion-disulfazolidin („Phenylsenfölsulfid") $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:C\text{---}N\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad S\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3526; vgl. GA., *J. pr.* [2] **59**, 575).

Beispiele für die Einwirkung organischer Verbindungen. Phenylsenföl addiert sich an aromatische Kohlenwasserstoffe oder Phenoläther bei Gegenwart von $AlCl_3$ zu Thiocarbonsäure-aniliden; so z. B. entsteht mit Benzol Thiobenzanilid (S. 269). mit Anisol 4-Methoxy-thiobenzoesäure-anilid (S. 503) (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3525; TUST, GA., *B.* **25**, 3528; GA., *J. pr.* [2] **59**, 572). Halogensubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe reagieren mit Phenylsenföl in Gegenwart von $AlCl_3$ meistens nicht sehr glatt, dagegen verläuft die Reaktion mit halogensubstituierten Phenoläthern sehr leicht; o-Chlor-anisol liefert z. B. bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade 3-Chlor-4-methoxy-thiobenzoesäure-anilid (GA., *J. pr.* [2] **59**, 583). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit gesättigten einwertigen aliphatischen Alkoholen entstehen Thiocarbanilsäureester (ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 458); z. B. mit Äthylalkohol Thiocarbanilsäure-O-äthylester (S. 386) (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 120; **3**, 772; BAMBERGER, *B.* **15**, 2164; FROMM, *B.* **42**, 1957). Thiocarbanilsäure-O-äthylester entsteht nach R. SCHIFF (*B.* **9**, 1316) auch aus Phenylsenföl beim Stehen mit alkoh. Kali bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen mit alkoh. Kali wird Phenylsenföl in Thiocarbanilid und dann in Carbanilid übergeführt (A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **9**, 276). Bei der Einw. von Glycerin auf Phenylsenföl entsteht Thiocarbanilid (TESSMER, VOLKMANN, *B.* **18**, 972; vgl. ORNDORFF, RICHMOND, *Am.* **22**, 470). Phenylsenföl reagiert nicht mit Phenol, Hydrochinon, Pyrogallol und nicht mit aromatischen Alkoholen wie Benzylalkohol unter Bildung eines Thiocarbanilsäureesters; mit Phenol wird als Reaktionsprodukt nur Thiocarbanilid erhalten (ORN., RICH., *Am.* **22**, 470, 471, 472; vgl. RIVIER, *Bl.* [3] **35**, 841). Aus Phenylsenföl und Mercaptanen entstehen Dithiocarbanilsäureester, z. B. mit Äthylmercaptan Dithiocarbanilsäure-äthylester (S. 416) (A. W. HOF., *B.* **2**, 120), mit Benzylmercaptan Dithiocarbanilsäure-benzylester (S. 416) (FROMM, BLOCH, *B.* **22**, 2213).

Phenylsenföl gibt mit Aldehydammoniak $HN{<}\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot NH\\CH(CH_3)\cdot NH\end{matrix}{>}CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3796) in siedender alkoholischer Lösung (DIXON, *Soc.* **53**, 416; vgl. R. SCHIFF, *B.* **9**, 567) oder beim Zusammenschmelzen (DIX., *Soc.* **61**, 518 Anm.) eine Verbindung $C_{11}H_{15}N_3S$ (Syst. No. 3796). Beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Isovaleraldehydammoniak (Bd. I, S. 686) in Alkohol wird eine Verbindung $C_{17}H_{27}N_3S$ (S. 459) erhalten (DIXON, *Soc.* **53**, 417). Bei schwachem Erwärmen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Phenylsenföl mit Benzalchloralammoniak (Bd. VII, S. 214) entstehen sofort Benzaldehyd, Chloral und Phenylthioharnstoff (R. SCHIFF, *B.* **11**, 2166). Phenylsenföl gibt bei der Einw. von α-Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218) in Toluol Thiocarbanilid; dieses entsteht auch bei der Einw. von β-Benzaldoxim (Bd. VII, S. 221) auf Phenylsenföl (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 158). Reaktion von Phenylsenföl mit Campheroxim: PAW., *B.* **37**, 160. Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit ω-Brom-acetophenon und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° entsteht 2-Oxo-3.4-diphenyl-thiazolin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N\text{---}CO\text{---}S \\ C_6H_5\cdot C\text{====}CH \end{matrix}$ (Syst. No. 4279) (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] **75**, 204).

Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit wasserfreier Essigsäure im geschlossenen Rohr auf 135—140° entstehen Acetanilid und COS, und bei Anwesenheit von Wasser außerdem noch Carbanilid, H_2S und CO_2 (WERNER, *Soc.* **59**, 544; vgl. CLAUS, VÖLTZKOW, *B.* **14**, 445; GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 294; CAIN, COHEN, *Soc.* **59**, 327); analog verläuft die Reaktion mit Propionsäure; mit Ameisensäure wird neben Formanilid und Carbanilid auch eine geringe Menge Thiocarbanilid erhalten (WER.). Erhitzt man Phenylsenföl mit Chloressigsäure auf 125°, so bildet sich eine Verbindung C_8H_8ONCl vom Schmelzpunkt 134° (wahrscheinlich Chloracetanilid) (VÖLTZKOW, *B.* **13**, 1580; LIEBERMANN, *A.* **207**, 141; CLAUS, V., *B.* **14**, 445); beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Chloressigsäure auf 150° tritt Verharzung ein; erhitzt man Phenylsenföl mit Chloressigsäure in Gegenwart von Alkohol oder Äther, so bildet sich 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin („Phenylsenfölglykolid") $C_6H_5\cdot N{<}\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CO\cdot S\end{matrix}$ (Syst. No. 4298)

(LIEB., VÖ., *B.* 13, 278; LIEB., *A.* 207, 140, 141). Beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Dichloressigsäure entsteht Dichloracetanilid (S. 244) (PAWLEWSKI, *B.* 32, 1426). Phenylsenföl gibt beim Kochen mit Thioessigsäure Acetanilid (PAW., *B.* 32, 1426; vgl. WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* 23, 298). Phenylsenföl reagiert mit salzsaurem Butyramidin (Bd. II, S. 276) in Kalilauge unter Bildung von N-Anilinothioformyl-butyramidin (S. 400) (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 125); analog verläuft die Reaktion mit Önanthamidin (Bd. II, S. 341) (PINNER, *B.* 28, 476). Phenylsenföl liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure Benzanilid (S. 262) (KRAFFT, KARSTENS, *B.* 25, 458; FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 631). Durch Erhitzen von Phenylsenföl mit Benzoesäureanhydrid auf 230° wird Dibenzoylanilin (S. 274) erhalten (KAY, *B.* 26, 2852). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Benzoylchlorid auf 250° bis 300° entsteht in geringer Menge 2-Phenyl-benzthiazol $C_6H_4<^{N}_{S}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4199) (A. W. HOF., *B.* 18, 17). Phenylsenföl vereinigt sich mit Benziminomethyläther (Bd. IX, S. 270) zu N-Anilinothioformyl-benziminomethyläther (S. 401), analoge Verbindungen entstehen mit Benziminoäthyläther und Benziminoisobutyläther (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* 22, 371, 372, 373). Phenylsenföl gibt mit salzsaurem Benzamidin (Bd. IX, S. 280) und Natronlauge N-Anilinothioformyl-benzamidin (S. 401) (PINNER, *B.* 22, 1609), analog verläuft die Reaktion mit 3-Nitro-benzamidin (PINNER, *B.* 28, 484). Phenylsenföl reagiert mit Benzamidoxim unter Bildung von Benzoesäure-[ω-phenyl-thioureid]-oxim (S. 401) (KRÜGER, *B.* 18, 1060), analog verläuft die Reaktion auch mit p-Tolamidoxim (SCHUBART, *B.* 22, 2435) und asymm. m-Xylylsäureamidoxim (OPPENHEIMER, *B.* 22, 2448). Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Phenylsenföl und Benzhydrazid bildet sich 4-Phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid (S. 414) (MARCKWALD, BOTT, *B.* 28, 2916). Phenylsenföl gibt mit Thiobenzoesäure auf dem Wasserbade CS_2 und Benzanilid (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* 23, 298). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Malonsäure bilden sich Carbanilid, Acetanilid und COS (BÉNECH, *C. r.* 130, 922). Beim Hinzufügen von Phenylsenföl zur alkoh. Lösung von Natriummalonsäure-diäthylester wird Methan-dicarbonsäure-diäthylester-thiocarbonsäureanilid (S. 316) erhalten (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 450, 451). Gibt mit Natriumcyanessigester in Alkohol Cyanmalonsäure-äthylester-thioanilid (S. 316) (RUHEMANN, *Soc.* 93, 626). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Bernsteinsäure entsteht N-Phenyl-succinimid $\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ |\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3201), mit Sebacinsäure Sebacinsäuredianilid (S. 304) (BÉN., *C. r.* 130, 922, 923). Phenylsenföl gibt mit der Natriumverbindung des Carbamidsäure-äthylesters in absol. Äther N-Phenyl-N′-carbäthoxy-thioharnstoff (S. 402) und die Natriumverbindung der Anhydrodiphenyldithiobiuretcarbonsäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N—CO\\ C_6H_5\cdot N:C—S\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (RUHEMANN, PRIESTLEY, *Soc.* 95, 455). Beim Kochen von Phenylsenföl mit dem Silbersalz des Cyanamids in absol. Alkohol entsteht O-Äthyl-N-phenyl-N′-cyan-isoharnstoff (?) (S. 368) (KÄMPF, *B.* 37, 1682, 1684). Phenylsenföl gibt mit Natriumcyanamid, verteilt in Alkohol, und Isobutyljodid S-Isobutyl-N-phenyl-N′-cyan-isothioharnstoff (S. 409) (HECHT, *B.* 25, 822). Beim Erwärmen von 3 Tln. Phenylsenföl mit 2 Tln. Guanidincarbonat auf 100° unter Zusatz von absol. Alkohol entsteht N-Phenyl-N′-guanyl-thioharnstoff (S. 403), neben Thiocarbanilsäure-O-äthylester (S. 386) (BAMBERGER, *B.* 13, 1581; 14, 2638; 15, 2165; vgl. auch CRAMER, *B.* 34, 2602; MICHAEL, *J. pr.* [2] 48, 42). Phenylsenföl gibt mit S-Methyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) S[1]-Methyl-N[c]-phenyl-isodithiobiuret (S. 405) (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* 30, 172). Phenylsenföl kondensiert sich mit Thioglykolsäure (Bd. III, S. 244) zu Phenyl-rhodaninsäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N\cdot CS\cdot S\\ OC——CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 24, 500), mit Thiomilchsäure (Bd. III, S. 289) zu Methyl-phenyl-rhodaninsäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N\cdot CS\cdot S\\ OC——CH\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (AND., ZI., *M.* 25, 178). Phenylsenföl reagiert bei längerem Stehen mit β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) unter Bildung von β-Imino-äthylmalonsäure-äthylester-thioanilid (S. 535); bei erhöhter Temperatur entsteht daneben Methyl-phenyl-thiouracil $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N\cdot CS\cdot NH\\ OC\cdot CH:C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3588) (BEHREND, HESSE, *A.* 328, 342; vgl. BEH., MEYER, BUCHHOLZ, *A.* 314, 224). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Diacetonitril (Bd. III, S. 660) auf 140—150° wird β-[Anilinothioformylimino]-buttersäure-nitril $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ (S. 406) erhalten; analog verläuft die Reaktion mit Benzoacetodinitril (Bd. X, S. 681) (HÜBNER, *J. pr.* [2] 79, 68).

Mit aliphatischen Mono- und Dialkylaminen vereinigt sich Phenylsenföl zu den entsprechenden Thioharnstoffen; z. B. mit Äthylamin zu N-Äthyl-N′-phenyl-thioharnstoff (S. 390) (WEITH, *B.* 8, 1524), mit Dimethylamin zu N.N-Dimethyl-N′-phenyl-thioharnstoff

(S. 390) (DIXON, *Soc.* **61**, 538; BILLETER, *B.* **26**, 1685). Beim Schütteln der unter Kühlung mit Phenylsenföl versetzten benzolischen Lösung von γ-Chlor-butylamin (Bd. IV, S. 159) entsteht die Verbindung $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot S}{CH_2\text{——}NH}>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4271) (LUCHMANN, *B.* **29**, 1430). Mit Anilin verbindet sich Phenylsenföl bei gelindem Erwärmen zu Thiocarbanilid (A. W. HOFMANN, *J.* **1856**, 349; *C. r.* **47**, 424). Beim Zusammengießen molekularer Mengen Phenylsenföl und Methylanilin, auch in stark verdünnter alkoholischer Lösung, entsteht N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 420); erhitzt man Phenylsenföl mit Methylanilin im geschlossenen Rohr auf ca. 250°, so erhält man Thiocarbanilid und Dimethylanilin (GEBHARDT, *B.* **17**, 2089, 2090). Mit Diphenylamin reagiert Phenylsenföl erst nach mehrtägigem Erhitzen auf ca. 280° unter Bildung einer geringen Menge Triphenylthioharnstoff (S. 432) (GEB., *B.* **17**, 2092; vgl. auch *B.* **17**, 3035). Phenylsenföl gibt mit N.N'-Diphenyl-guanidin (S. 369) in etwas Benzol in der Kälte N-Phenyl-N'-[diphenyl-guanyl]-thioharnstoff (S. 405) (RATHKE, *B.* **12**, 774). Aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin (S. 384) und Phenylsenföl in wenig Alkohol bildet sich 4-Phenyl-1-[diphenyl-guanyl]-thiosemicarbazid (S. 414) (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1066). 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (S. 412) liefert beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf etwa 100° 3-Methyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazoltetrahydrid [1]) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot N\text{———}NH}{C_6H_5\cdot N:C\text{—}S\text{—}C:N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4560) (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2921). Beim Eintragen von überschüssigem Phenylsenföl in die kalte alkoh. Lösung des Äthylendiamins bildet sich Äthylen-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] (S. 406), analog verläuft die Reaktion mit Trimethylendiamin (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 234, 236). Phenylsenföl reagiert in alkoh. Lösung mit der äquimolekularen Menge o-Phenylendiamin unter Bildung von N-Phenyl-N'-[2-amino-phenyl]-thioharnstoff (Syst. No. 1752); 2 Mol.-Gew. Phenylsenföl geben mit 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung o-Phenylen-bis-[ω-phenyl-thioharnstoff] (Syst. No. 1752); analog verlaufen die Reaktionen mit m- und p-Phenylendiamin (LELLMANN, *A.* **221**, 28; LELL., WÜRTHNER, *A.* **226**, 199). Phenylsenföl reagiert mit β-Oxy-äthylamin (Bd. IV, S. 274) unter Bildung von N-[β-Oxy-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 398) (KNORR, RÖSSLER, *B.* **36**, 1280). Bei der Reaktion zwischen Phenylsenföl und Glykamin (Bd. IV, S. 305) in siedender Pyridinlösung entsteht die Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH\text{———}O}{CH_2\text{—}NH}>CS$ (Syst. No. 4300) und Thiocarbanilid (ROUX, *A. ch.* [8] **1**, 113; vgl. MAQUENNE, ROUX, *C. r.* **134**, 1591). Phenylsenföl liefert mit Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) N-Phenyl-N'-acetalyl-thioharnstoff (S. 399) (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 569). Aus Phenylsenföl und Diacetonamin (Bd. IV, S. 322) entsteht Methyl-[β-(ω-phenyl-thioureido)-isobutyl]-keton (S. 399) (W. TRAUBE, *B.* **27**, 279); analog verläuft die Reaktion mit Methyl-[ε-amino-n-amyl]-keton (Bd. IV, S. 324) (GABRIEL, *B.* **42**, 1257) und Methyl-[ζ-amino-n-hexyl]-keton (Bd. IV, S. 325) (GABR., *B.* **42**, 4055). Die Einw. von Phenylsenföl auf salzsaures Glykosamin (Bd. IV, S. 328) in Aceton in Gegenwart von Natriumcarbonat führt zu der Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C\text{———}NH}{HC\cdot N(C_6H_5)}>CS$ (Syst. No. 3638) (NEUBERG, WOLFF, *B.* **34**, 3843). Beim Zusammenschmelzen von Glycin mit Phenylsenföl entsteht 3-Phenyl-2-thio-hydantoin $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N\text{—}CS\text{—}NH}{OC\text{———}CH_2}$ (Syst. No. 3587) (ASCHAN, *B.* **17**, 424); analog bildet N-Phenyl-glycin (S. 468) beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf 80° 1.3-Diphenyl-2-thio-hydantoin (Syst. No. 3587) (ASCHAN, ZILLIACUS, *Öf. Fi.* **29**, 165). Phenylsenföl verbindet sich mit Glycinäthylester in Äther zu Anilinothioformyl-glycin-äthylester (S. 405) (E. FISCHER, *B.* **34**, 439). Aus Phenylsenföl und Äthylaminoacetonitril (Bd. IV, S. 349) in Chloroformlösung entsteht N-Äthyl-N-anilinothioformyl-glycin-nitril (S. 406) (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4092). Fügt man zu Alanin, gelöst in der äquivalenten Menge konz. Kalilauge, die äquimolekulare Menge Phenylsenföl in alkoh. Lösung, so erhält man α-[ω-phenyl-thioureido]-propionsaures Kalium (S. 406) (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3280); beim Zusammenschmelzen von Alanin und Phenylsenföl wird 5-Methyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin (Syst. No. 3587) erhalten (ASCHAN, *B.* **16**, 1544; **17**, 421). Phenylsenföl verbindet sich mit d-Glykosaminsäure (Bd. IV, S. 522) in Acetonlösung bei Gegenwart von Alkali zu N-Anilinothioformyl-d-glykosaminsäure (S. 406) (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* **35**, 4013). Phenylsenföl gibt mit Anthranilsäure in alkoholischer, schwach alkalischer Lösung 2-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure (Syst. No. 1897) (MC COY, *Am.* **21**, 146, 147), beim Erhitzen mit m-Amino-benzoesäure im geschlossenen Rohr auf 100° 3-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure vom Zersetzungspunkt 260—262° (Syst. No. 1905) (ASCHAN, *B.* **17**, 428).

---

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von BUSCH; vgl. auch B., HOLZMANN, *B.* **34**, 344; B., LIMPACH, *B.* **44**, 1573.

Phenylsenföl verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Methylhydrazin zu 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (S. 412) (v. BRÜNING, *A.* **253**, 11; BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2321); analog verläuft die Reaktion mit Hydrazinoessigsäure (Bd. IV, S. 556) (TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 168). Mit N.N'-Dimethyl-hydrazin (Bd. IV, S. 547) entsteht 1.2-Dimethyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (S. 413) (KNORR, KÖHLER, *B.* **36**, 3264). Phenylsenföl liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol bei niedriger Temperatur 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2037) (MARCKWALD, *B.* **25**, 3106; BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 320); ohne Kühlung entsteht vorwiegend 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2040) (E. FISCHER, *A.* **190**, 122; BUSCH, *B.* **42**, 4600). Mit Phenylhydrazin in ameisensaurer oder essigsaurer alkoholischer Lösung entsteht dagegen selbst bei höherer Temperatur (50°) vorwiegend 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid; in absol. Äther oder Benzol selbst bei 0° überwiegend 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (BUSCH, *B.* **42**, 4599). Mit Benzalhydrazin in siedendem Alkohol wird 4-Phenyl-1-benzal-thiosemicarbazid (S. 413) erhalten; analog verläuft die Reaktion mit Salicylalhydrazin (Bd. VIII, S. 50) (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3236, 3237). Bei 20—24-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylsenföl und Aceton-phenylhydrazon (Syst. No. 1954) im Wasserbade entsteht 1-Isopropyliden-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2038) (VAHLE, *B.* **27**, 1514). Bei 12—14-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Phenylsenföl und α-Benzal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958) im geschlossenen Rohr auf 175—180° wird die Verbindung $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N \text{———} N \\ SC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ [1] (Syst. No. 3876) gebildet (VAHLE, *B.* **27**, 1514). Phenylsenföl gibt mit N'-Formyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 2009) im geschlossenen Rohr bei 180° 2.4-Diphenyl-1-formyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2038) (VAHLE, *B.* **27**, 1517). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557) in Essigester entsteht 1-Ureido-5-methyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N\text{—}CS\text{—}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ OC\text{———}CH\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 3587) (BAILEY, *Am. Soc.* **26**, 1012). Kocht man α-Hydrazino-isobuttersäure mit 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl in wäßrig-alkoholischer Lösung etwa 20 Minuten, so erhält man 1-Amino-5.5-dimethyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin (Syst. No. 3587) (BAIL., *Am. Soc.* **26**, 1020). Kocht man α-Hydrazino-isobuttersäure mit einem Überschuß von Phenylsenföl in essigsaurer Lösung, so erhält man die Verbindung $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N\text{—}CS\text{—}N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\text{———}C(CH_3)_2\end{array}$ (BAIL., *Am. Soc.* **26**, 1015). Beim Zusammenbringen molekularer Mengen Phenylsenföl und N-Phenyl-hydrazin-N-essigsäure-äthylester (Syst. No. 2044) entsteht 1-[Carbäthoxy-methyl]-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2044) (HARRIES, *B.* **28**, 1227).

Phenylsenföl reagiert mit Triäthylphosphin (Bd. IV, S. 582) in Gegenwart von viel Äther unter Bildung der Verbindung $(C_2H_5)_3P\text{<}_{S}\text{>}C{:}N\cdot C_6H_5$ (S. 463) (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 36; HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1511).

Phenylsenföl läßt sich durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung und nachfolgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und verd. Schwefelsäure in Thioacetanilid (S. 245) überführen; in analoger Weise werden mit anderen Alkyl- und Arylmagnesiumverbindungen die entsprechenden Thioacylanilide erhalten (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 586; *B.* **37**, 875).

Phenylsenföl verbindet sich mit Äthylenimin $\begin{array}{l}CH_2 \\ CH_2\end{array}\text{>}NH$ (Syst. No. 3035) zu Äthylenimin-N-thiocarbonsäure-anilid (Syst. No. 3035) (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2935), analog verläuft die Reaktion mit Trimethylenimin (Syst. No. 3036) (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2035), Pyrrolidin (Syst. No. 3037) (SCHLINCK, *B.* **32**, 955), Piperidin (Syst. No. 3038) (GEBHARDT, *B.* **17**, 3039). Mit Äthylen-trimethylen-diamin $NH\text{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\text{———}CH_2\end{array}\text{>}NH$ (Syst. No. 3460) in Alkohol gibt Phenylsenföl Äthylen-trimethylen-diamin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-anilid] (Syst. No. 3460) (ESCH, MARCKWALD, *B.* **66**, 761). Durch Vermischen von Lösungen von Phenylsenföl und 2-Methyl-glyoxalin-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3461) in absol. Alkohol erhält man 2-Methyl-1-anilinothioformyl-glyoxalin-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3461) (DIXON, *Soc.* **66**, 34).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Phenylsenföl.

Verbindung $C_7H_5O_3NS_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und SO_3 (MAGATTI, *B.* **11**, 2267). — Krystalle (aus Benzol). F: 180—183° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig,

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BUSCH, SCHNEIDER (*J. pr.* [2] **89**, 314).

leicht löslich in siedendem Benzol, $CHCl_3$, Nitrobenzol. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Wird durch Alkalien leicht entschwefelt. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr bei 100° in H_2S, CO_2 und Sulfanilsäure.

Verbindung $C_7H_7O_4NS_2$. *B.* Neben „Phenylsenfölsulfid" $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:C\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\ S\cdot S\cdot CS \end{array}$ (Syst. No. 4445) aus Phenylsenföl und Chlorsulfonsäure (PAWLEWSKI, *B.* **22**, 2200). — Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in starkem Alkohol. — Geht bei 130° oder im Exsiccator in eine Verbindung $C_7H_5O_3NS_2$ über.

Verbindung $C_{17}H_{27}N_3S = SC<\begin{array}{l} N(C_6H_5)\cdot CH[C_4H_9] \\ NH\cdot CH[C_4H_9] \end{array}>NH$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Phenylsenföl und Isovaleraldehydammoniak (Bd. I, S. 686) in Alkohol (DIXON, *Soc.* **53**, 417). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (Zers.).

Monothiokohlensäure-dimethylester-anil $C_9H_{11}ONS = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiocarbanilsäure-O-methylester (S. 386) mit Methyljodid und Natriummethylat (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 435). — Gelbes Öl. Kp_{17}: 133°. — Wird durch Chlorwasserstoff in Benzollösung in Thiocarbanilsäure-S-methylester (S. 386) und Methylchlorid gespalten, durch Anilin bei 180—190° in Carbanilid (S. 352) verwandelt. Reagiert mit Benzoylchlorid bei 150° unter Bildung von Methylchlorid und N-Benzoyl-thiocarbanilsäure-S-methylester (S. 436).

Monothiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-anil $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Digerieren des Silbersalzes des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters (S. 386) mit Methyljodid im Einschlußrohr bei 100° oder einfacher durch Kochen des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters mit verd. Kalilauge und Methyljodid (LIEBERMANN, *A.* **207**, 148, 150). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 260—265°. In Wasser unlöslich, in starker Salzsäure löslich, daraus aber durch Wasser fällbar.

Monothiokohlensäure-diäthylester-anil $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters (S. 386) mit Äthyljodid (LIEBERMANN, *A.* **207**, 148). Man kocht vier Stunden ein Gemisch von 25 g Thiocarbanilsäure-O-äthylester, 10 g KOH, 60 g H_2O und 30 g Äthyljodid (L., *A.* **207**, 150; vgl. WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 437). — Krystalle (aus Alkohol). F: 29.5—30,5°; Kp: 278—280° (korr.) (L.); Kp_{21}: 157—160° (W., D.). Ungemein leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und warmem Barytwasser (L.). — Wird von Chlorwasserstoff in Thiocarbanilsäure-S-äthylester (S. 387) verwandelt (W., D.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entweicht Äthylchlorid, und Thiocarbanilsäure-O-äthylester wird zurückgebildet (L.). Wird beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 180—200° in Anilin und Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester (Bd. III, S. 133) gespalten (L.). Heiße Kalilauge zerlegt in Äthylmercaptan, CO_2 und Carbanilid (L.). Beim Erhitzen mit Alkohol und Anilin im geschlossenen Rohr auf 160° entstehen Äthylmercaptan und Carbanilid; auch mit alkoh. Ammoniak entsteht bei 160° Äthylmercaptan (L.).

Monothiokohlensäure-O-äthylester-S-isoamylester-anil $C_{14}H_{21}ONS = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Thiocarbanilsäure-O-äthylester (S. 386) und Isoamylbromid (W., D., *Am.* **24**, 438). — Öl. Wird von Chlorwasserstoff in Thiocarbanilsäure-S-isoamylester (S. 386) verwandelt.

S-[Äthoxy-phenylimino-methyl]-thioglykolsäure-amid, [Äthoxy-phenylimino-methylthio]-essigsäure-amid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Thiocarbanilsäure-O-äthylester, Chloracetamid (Bd. II, S. 199) und Natronlauge (RIZZO, *G.* **28** I, 365). — Nädelchen (aus Äther-Ligroin). F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Wandelt sich mit Essigsäureanhydrid in „Phenylsenfölglykolid" $C_6H_5\cdot N<\begin{array}{l} CO\cdot CH_2 \\ CO\text{—}S \end{array}$ (Syst. No. 4298) um.

Bis-[äthoxy-phenylimino-methyl]-disulfid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot S\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Übergießen des Silbersalzes des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters mit warmer alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* **207**, 159). Beim Behandeln des Thiocarbanilsäure-O-äthylesters in alkoh. Natronlauge mit Jod in Jodkaliumlösung (FROMM, *B.* **42**, 1957). Entsteht auch beim Behandeln von Thiocarbanilsäure-O-äthylester mit einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid (JACOBSON, *B.* **19**, 1076). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 100° (J., *B.* **19**, 1076; F.), 102° (L.). Leicht löslich in Äther (F.). — Wird durch Zinkstaub und Eisessig (J., *B.* **19**, 1076) oder durch Schwefelwasserstoff in

warmer alkoh. Lösung (J., KLEIN, *B.* 26, 2364) zu Thiocarbanilsäure-O-äthylester reduziert. Wird durch warmes alkoh. Kali fast momentan und quantitativ in Thiocarbanilsäure-O-äthylester umgewandelt (J., *B.* 19, 1813). Beim Behandeln mit trocknem Chlorwasserstoff in Benzollösung entstehen Phenylisocyanat, Äthylchlorid, Schwefel und Thiocarbanilsäure-O-äthylester (J., K., *B.* 26, 2364). Gibt mit Anilin bei 130° neben anderen Produkten Thiocarbanilsäure-O-äthylester und Schwefel; mit p-Toluidin bei 125° entstehen Thiocarbanilsäure-O-äthylester, N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff, O-Äthyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-isoharnstoff, Schwefel und wahrscheinlich Thiokohlensäure-O.S-diäthylester-anil (F.). Wird von Phenylhydrazin in Thiocarbanilsäure-O-äthylester übergeführt (F.).

S.N.N-Trimethyl-N'-phenyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff und Methyljodid, die freie Base erhält man durch Behandeln mit Natronlauge (v. BRAUN, *B.* 35, 3379, 3380). — Geruchloses Öl. Kp_{12}: 154—155°. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150—200° N.N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-methylester. — $C_{10}H_{14}N_2S + HI$. Krystallinisches luftbeständiges Pulver. F: 134—135°.

S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Thiocarbanilid mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid am Rückflußkühler; die freie Base erhält man durch Fällen der wäßr. Lösung des Salzes mit Natronlauge (WILL, *B.* 14, 1489). Durch trocknes Erhitzen von Dithiokohlensäure-dimethylester-anil (S. 464) mit jodwasserstoffsaurem Anilin auf 150—180° (DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 811). Durch Einw. der berechneten Menge Natriumnitrit auf die salzsaure wäßrige Lösung des 3-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazids (Syst. No. 2037) (BUSCH, HOLZMANN, *B.* 34, 328, 337). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (D.), 110° (W., *B.* 14, 1489; B., H.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Methylmercaptan und Carbodiphenylimid (S. 449) (W., *B.* 14, 1489, 1490). Wird von kochender Salzsäure fast nicht verändert; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 150° entstehen Anilin und Methylmercaptan (W., *B.* 14, 1490). Zerfällt beim Erhitzen mit dem 5—6-fachen Gewicht 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 160—180° in Anilin und Thiocarbanilsäure-S-methylester (S. 386) (W., *B.* 15, 339). Wird beim Kochen mit alkoh. Kali langsam unter Bildung von Methylmercaptan und Carbanilid (S. 352) zersetzt (WILL, *B.* 14, 1489). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 160° entstehen Phenylsenföl und Dithiocarbanilsäure-methylester (S. 415) (W., *B.* 15, 342). — $C_{14}H_{14}N_2S + HI$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 157—158° (B., H.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W., *B.* 14, 1489).

S.N-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 420) und Methyljodid; die freie Base erhält man aus der Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes in salzsäurehaltigem Wasser durch Versetzen mit Natronlauge (BERTRAM, *B.* 25, 57). — Öl. Siedet fast unzersetzt oberhalb 300°. — Beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° entsteht Methyl-phenyl-dithiourethylan (S. 422). — $C_{15}H_{16}N_2S + HI$. Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol.

S-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_9H_9N_3S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CN$ s. S. 408.

S¹-Methyl-N³-phenyl-isodithiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CS \cdot NH_2$ s. S. 408.

S¹-Methyl-Nᵃ.Nᶜ-diphenyl-isodithiobiuret $C_{15}H_{15}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 408.

S¹.S³-Dimethyl-Nᵃ.Nᶜ-diphenyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* 30, 171 Anm.) $C_{16}H_{17}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus S¹-Methyl-Nᵃ.Nᶜ-diphenyl-isodithiobiuret (S. 408) und Methyljodid (JOHNSON, ELMER, *Am.* 30, 177). — Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°. — $C_{16}H_{17}N_3S_2 + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 154—155°.

S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):NH$ s. S. 408.

S-Äthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Kochen von Thiocarbanilid mit Äthylbromid und Alkohol am Rückflußkühler; die Base erhält man durch Kochen des Salzes mit Soda (RATHKE, *B.* 14, 1776). Analog entsteht das jodwasserstoffsaure Salz beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Äthyljodid (WILL, *B.* 14, 1490; BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 567). Die Base bildet sich durch längeres Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. Carbodiphenyl-

imid (S. 449) mit 1 Mol.-Gew. Äthylmercaptan neben anderen Produkten (WILL, *B.* 15, 1308). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73° (R.; W., *B.* 15, 1308). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren (R.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich in Carbodiphenylimid und Äthylmercaptan (W., *B.* 15, 338). Wird von Zink und Salzsäure oder von Natriumamalgam kaum angegriffen (R.). Chlor oder Brom, in die wäßrige Lösung eines Salzes geleitet, erzeugen Äthansulfonsäure und einen chlor- bezw. bromhaltigen Körper (R.). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 160° in Anilin und Thiocarbanilsäure-S-äthylester (W., *B.* 15, 340). Alkoholisches Kali wirkt bei Wasserbadwärme unter Bildung von Äthylmercaptan und Carbanilid ein; alkoh. Ammoniak erzeugt erst bei 120° im geschlossenen Rohr Äthylmercaptan und N.N'-Diphenyl-guanidin (R.). Beim Erhitzen mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 160° entstehen Phenylsenföl und Dithiocarbanilsäure-äthylester (S. 416) (W., *B.* 15, 342). Mit Acetylchlorid in Chloroform entstehen S-Äthyl-N.N'-diphenyl-N-acetyl-isothioharnstoff (s. u.) und Thiocarbanilid (DAINS, *Am. Soc.* 22, 197). Die alkoh. Lösung der Base gibt mit ammoniakalischer Silbersalzlösung einen weißen amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt (R.). Die Salze verlieren beim Erhitzen mit Wasser einen Teil ihrer Säure (R.).

$C_{15}H_{16}N_2S + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (R.). — $C_{15}H_{16}N_2S + HI + H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 157,5° (B., F.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (R.; B., F.), sehr leicht in Alkohol (R.). — $2C_{15}H_{16}N_2S + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystalle. Sintert unter 100° und verliert bei 100—110° das Krystallwasser; fast unlöslich in Wasser (R.).

S.N-Diäthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen des S-Äthyl-N.N'-diphenylisothioharnstoffs (S. 460) mit Äthyljodid auf 120—150°; die Base scheidet sich beim Versetzen der wäßr. Lösung des Salzes mit Ammoniak ab (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 567). — Farbloses Öl. Die alkoholische Lösung reagiert schwach alkalisch. — Zerfällt beim Erhitzen mit CS_2 auf 150° in Phenylsenföl und Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-äthylester (S. 425). — Hydrojodid. Allmählich krystallinisch erstarrendes Öl. Verliert beim Lösen in Wasser einen Teil der Säure. — $2C_{17}H_{20}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Blaßgelblicher Niederschlag. F: 110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

S-Äthyl-N.N'-diphenyl-N-acetyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. S-Äthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff (S. 460) und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Chloroform (DAINS, *Am. Soc.* 22, 197). — Öl. — Wird durch alkoh. Kali in Carbanilid, Äthylmercaptan und Natriumacetat gespalten.

S-Äthyl-N^a.N^c-diphenyl-isodithiobiuret $C_{16}H_{17}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ s. S. 409.

S-Allyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei $^1/_2$-stündigem Kochen von Thiocarbanilid mit Allylbromid und Alkohol; man zerlegt das Hydrobromid durch Kalilauge (WERNER, *Soc.* 57, 303). — Sechsseitige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Allylmercaptan abgespalten, bei 130—140° wird Carbodiphenylimid erhalten. — $C_{16}H_{16}N_2S + HCl$. Krystalle. F: 126—127°. — $C_{16}H_{16}N_2S + HBr$. Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—171°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, fast unlöslich in Wasser.

S.N.N'-Triphenyl-isothioharnstoff $C_{19}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (S. 449) und Thiophenol in siedendem Benzol (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] 79, 524). — Spieße (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien. — Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit HCl oder Alkalien Thiophenol und Carbanilid.

Tetraphenyl-isothioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Natrium und Thiophenol in absol. Alkohol mit Triphenyl-chlorformamidin (S. 448) auf dem Wasserbade (STEINDORFF, *B.* 37, 965). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 185—188°. Löslich in konz. Säuren. — Platindoppelsalz: F: 135° bis 138°.

N-Phenyl-S-benzyl-isothioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):NH$ s. S. 409.

N.N'-Diphenyl-S-benzyl-isothioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiocarbanilid, Benzylchlorid und etwas Alkohol; man fügt Alkali hinzu und fällt mit Wasser (WERNER, *Soc.* 57, 297). — Hellgelbes dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 170° in Anilin und Thiocarbanilsäure-

S-benzylester zerlegt. — $C_{20}H_{18}N_2S + HCl$. Prismen. F: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Schmilzt unter siedendem Wasser. — $C_{20}H_{18}N_2S + HCl + HgCl_2$. Prismen. F: 136°.

N-Phenyl-S-benzyl-N'-[phenyl-guanyl]-isothioharnstoff $C_{21}H_{20}N_4S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 410.

N^a.N^c-Diphenyl-S-benzyl-isodithiobiuret $C_{21}H_{19}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 410.

N.N'-Diphenyl-S-acetyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thiocarbanilid in Benzol beim Mischen mit einem Überschuß von Acetylchlorid (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 137). — $C_{15}H_{14}ON_2S + HCl$. Weißes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei ca. 106°. Unlöslich in Wasser. Raucht an feuchter Luft.

N.N'-Diphenyl-S-benzoyl-isothioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thiocarbanilid und Benzoylchlorid (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 140). — $C_{20}H_{16}ON_2S + HCl$. Hellgelbes unbeständiges Pulver. Zersetzt sich bei 108—109°.

N-Allyl-N'-phenyl-S-carbomethoxy-isothioharnstoff $C_{12}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CO_2 \cdot CH_3):N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ s. S. 411.

Dipropyldithiocarbamidsäure-[phenylimino-dimethylamino-methyl]-ester $C_{16}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_3)_2] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich beim Stehen von Dipropylthiocarbamidsäure-chlorid (Bd. IV, S. 144) mit N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 390) in Chloroform ab; die freie Base erhält man durch Behandeln der alkoh. Lösung des Salzes mit Anilin oder der wäßr. Lösung mit Soda (BILLETER, *B.* **26**, 1687; BIL., RIVIER, *B.* **37**, 4320, 4323). — Gelbliche Blättchen (aus Petroläther). F: 48,6° bis 48,8°; leicht löslich in Alkohol und Äther (BIL., RIV.). — Wandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ω.ω-Dimethyl-ω'.ω'-dipropyl-ms-phenyl-dithiobiuret (S. 467) um (BIL., RIV.). — Hydrochlorid. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (BIL., RIV.).

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-dimethylamino-methyl]-ester $C_{18}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_3)_2] \cdot S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln. F: 95°; löslich in 30 Tln. kaltem Alkohol (BIL., RIV., *B.* **37**, 4323). — Geht bei kurzem Schmelzen auf dem Wasserbade in ω.ω-Dimethyl-ω'-äthyl-ms.ω'-diphenyl-dithiobiuret (S. 468) über (BIL., *B.* **26**, 1688). — Hydrochlorid. Krystalle. Löst sich in weniger als dem doppelten Gewicht Alkohol (BIL.).

Dimethyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-dipropylamino-methyl]-ester $C_{16}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. Fast farbloses Krystallpulver. F: 64,6—65°; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol (BIL., RIV., *B.* **37**, 4323).

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-anilino-methyl]-ester $C_{22}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 91°; zersetzt sich in der Kälte, rascher bei Wasserbadtemperatur unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff (BIL., RIV., *B.* **37**, 4325).

Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-methylanilino-methyl]-ester $C_{22}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Blaßgelbe Tafeln. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther; wandelt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, in ω.ω'-Dimethyl-ms.ω.ω'-triphenyl-dithiobiuret (S. 468) um (BIL., RIV., *B.* **37**, 4321).

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-methylanilino-methyl]-ester $C_{23}H_{23}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Krystallinisches Pulver. F: 136—136,5°, schwer löslich in Alkohol und Äther (BIL., RIV., *B.* **37**, 4322).

Propyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-methylanilino-methyl]-ester $C_{24}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. Gelbliche Tafeln oder Prismen. F: 119,5—120° (BIL., RIV., *B.* **37**, 4322).

Dimethyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_{18}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(C_2H_5) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. Farblose Nadeln. F: 91,6—92°; löslich in etwa 150 Tln. kaltem Alkohol (BIL., RIV., *B.* **37**, 4323). — Geht durch kurzes Schmelzen auf dem Wasserbade in ω.ω-Dimethyl-ω'-äthyl-ms.ω'-diphenyl-dithiobiuret (S. 468) über (BIL., *B.* **26**, 1688). — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in etwa 15 Tln. Alkohol (BIL.).

Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_{23}H_{23}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(C_2H_5) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln. F: 118° bis 119°; schwer löslich in Alkohol (BIL., RIV., *B.* **37**, 4322).

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_{24}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(C_2H_5) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Blaßgelbe Nadeln. F: 120°; sehr wenig löslich in Alkohol und Äther (BIL., RIV., *B.* **37**, 4321).

Propyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_{25}H_{27}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(C_2H_5) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. Blaßgelbes, leicht lösliches Krystallpulver. F: 76—76,4° (BIL., RIV., *B.* **37**, 4323). — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in 4—5 Tln. Alkohol (BIL., *B.* **26**, 1688).

Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-propylanilino-methyl]-ester $C_{24}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Schuppen. F: 122,5° bis 123°; sehr wenig löslich in Alkohol (BIL., RIV., *B.* **37**, 4322).

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-propylanilino-methyl]-ester $C_{25}H_{27}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Blättchen. F: 89,5—90°; schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther (BIL., RIV., *B.* **37**, 4322). — Geht bei 100° in ω-Äthyl-ω'-propyl-ms.ω.ω'-triphenyl-dithiobiuret (S. 468) über (BIL., *B.* **26**, 1687). — Hydrochlorid. Krystalle. Löst sich in etwa 5 Tln. Alkohol (BIL.).

Propyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-propylanilino-methyl]-ester $C_{26}H_{29}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. Krystallinisches Pulver. F: 85,5—86°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (BIL., RIV., *B.* **37**, 4321).

N-Phenyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-Phenyl-pseudothiohydantoinsäure $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H):NH$ s. S. 411.

S-Carboxymethyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff, N.N'-Diphenyl-isothioureidoessigsäure, Thioglykolsäure-S-carbonsäure-[N.N'-diphenyl-amidin], N.N'-Diphenylpseudothiohydantoinsäure $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Diphenylpseudothiohydantoin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N:C \cdot S \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot N —— CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) bei der Einw. von chloressigsaurem Kalium auf Thiocarbanilid (LANGE, *B.* **12**, 597). — Hellgelbe oktaederförmige Krystalle.

S-Methylderivat des 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazids $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (S. 412) und Methyljodid in Chloroform (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2923). Die freie Base wird erhalten aus 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid und Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2322). — Gelbes Öl. — Zerfällt alsbald unter Abspaltung von Methylmercaptan (M., S.). Mit Benzaldehyd entsteht unter Abspaltung von Wasser und Methylmercaptan 2-Methyl-4-phenyl-1-benzal-semicarbazid (BU., O., W.). — $C_9H_{13}N_3S + HI$. Krystalle. F: 91°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther (M., S.).

N-Methyl-hydrazin-N-[isothiocarbonsäureanilid-S-methyläther]-N'-dithiocarbonsäure, ω-Methyl-ω-[methylmercapto-phenylimino-methyl]-dithiocarbazinsäure $C_{10}H_{13}N_3S_3 = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Durch Addition von CS_2 an das S-Methylderivat des 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazids (s. o.) in äther. Lösung (BU., O., W., *B.* **37**, 2323). — Verbindung mit dem S-Methylderivat des 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazids $C_{10}H_{13}N_3S_3 + C_9H_{13}N_3S$. Krystalle. F: 163°.

S-Methylderivat des 2-Methyl-4-phenyl-1-benzolsulfonyl-thiosemicarbazids $C_{15}H_{17}O_2N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem S-Methylderivat des 2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazids beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid in alkal. Suspension (BU., O., W., *B.* **37**, 2322). — Weiße nadelförmige Krystalle. F: 93—94°.

Verbindung $C_{13}H_{20}NSP = C_6H_5 \cdot N:C \underset{S}{\frown} P(C_2H_5)_3$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1511). — *B.* Aus Phenylsenföl und Triäthylphosphin (Bd. IV, S. 582) in Gegenwart von viel Äther (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 36). — Gelbe Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (SELLA, *A. Spl.* **1**, 38; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 265). F: 57,5° (Zers.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol; sehr leicht löslich in verd. Säuren (A. W. HOF., *A. Spl.* **1**, 37, 38, 41, 46). — Zersetzt sich beim Aufbewahren, schneller bei 100°, unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid (Bd. IV, S. 592) und Phenylisocyanid

(S. 191) (A. W. HOF., *A. Spl.* 1, 46; *B.* 3, 766). Beim Erhitzen einer verd. Lösung des Hydrochlorids mit Ammoniak zum Sieden entstehen Triäthylphosphin und Phenylthioharnstoff (S. 388), bei der Behandlung mit Kalilauge bildet sich neben Triäthylphosphin Thiocarbanilid (S. 394) (A. W. HOF., *A. Spl.* 1, 45, 46). Beim Versetzen der äther. Lösung mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff werden Phenylsenföl und die Verbindung $(C_2H_5)_3P\overset{\frown}{—S—}CS$ (Bd. IV, S. 586) erhalten (A. W. HOF., *A. Spl.* 1, 46). — Salze: A. W. HOF., *A. Spl.* 1, 41; HA., HI., *B.* 40, 1512. — $C_{13}H_{20}NSP + HCl$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $C_{13}H_{20}NSP + HBr$. — $2C_{13}H_{20}NSP + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle.

Verbindung $C_{14}H_{23}NClSP = C_6H_5\cdot N:C\overset{\frown}{—S—}P(C_2H_5)_3 + CH_3Cl$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_5\cdot N:C\overset{\frown}{—S—}P(C_2H_5)_3 + CH_3I$ (s. u.) durch AgCl (A. W. HOF., *A. Spl.* 1, 43). — Platinsalz $2C_{14}H_{23}ClSP + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich.

Verbindung $C_{14}H_{23}NISP = C_6H_5\cdot N:C\overset{\frown}{—S—}P(C_2H_5)_3 + CH_3I$. *B.* Beim Versetzen der Verbindung $C_{13}H_{20}NSP$ (S. 463) mit Methyljodid in äther. Lösung (A. W. HOF., *A. Spl.* 1, 43). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). — Beim Behandeln mit Silberoxyd bildet sich Jodsilber, und erhitzt man die Lösung zum Sieden, so tritt der Geruch des Phenylsenföls auf, während Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd in Lösung bleibt.

Dithiocarbanilsäure-methylester $C_8H_9NS_2 = C_6H_5\cdot N:C(SH)\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$ s. S. 415.

Dithiokohlensäure-dimethylester-anil $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf Dithiocarbanilsäure-methylester (S. 415) in alkalisch-alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 811). — Mentholähnliche Prismen (aus Alkohol). F: 36°; Kp: 300° (D., *Bl.* [3] 27, 812). Löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, löslich in ziemlich konz. Säuren (D., *Bl.* [3] 27, 811). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1541,5 Cal., bei konstantem Druck: 1544,5 Cal. (D., *C. r.* 136, 452). Besitzt keinen basischen Charakter (D., *Bl.* [3] 27, 811). — Liefert beim trocknen Erhitzen mit jodwasserstoffsaurem Anilin auf 150—180° S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff (S. 460) (D., *Bl.* [3] 27, 811). — $C_9H_{11}NS_2 + HI$. Krystalle. Schmilzt gegen 110—120°; schäumt bei 130° auf, färbt sich rasch an der Luft, wird durch Wasser zersetzt (D., *Bl.* [3] 27, 812).

Dithiokohlensäure-dibenzylester-anil $C_{21}H_{19}NS_2 = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid und alkoholischer Natronlauge auf Dithiocarbanilsäurebenzylester (S. 416) (FROMM, BLOCH, *B.* 32, 2213). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64—65°. — Wird von siedender konzentrierter Salzsäure in Benzylmercaptan, Anilin, CO_2 und andere Stoffe gespalten.

S.S'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothiuramsulfid $C_{16}H_{16}N_2S_3 = [C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)]_2S$. *B.* Aus S.S'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothiuramdisulfid (s. u.) und Kaliumcyanidlösung in wäßrig-alkoholischer Lösung (v. BRAUN, STECHELE, *B.* 36, 2284). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84—85°.

S.S'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothiuramdisulfid $C_{16}H_{16}N_2S_4 = [C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S—]_2$. *B.* Aus Dithiocarbanilsäure-methylester (S. 415) mit Natriumäthylat und Jod in Alkohol (v. BRAUN, *B.* 36, 2263, 2264) oder durch Oxydation mit $FeCl_3$ in warmer alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 815). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 123° (DE.; v. BR.). Leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und warmem Alkohol (v. BR.). — Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100—130°, sowie mit CS_2 auf 100° Dimethyldisulfid (Bd. I, S. 291) und Phenylsenföl, beim Erhitzen mit mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Alkohol auf dem Wasserbade Dithiocarbanilsäure-methylester (v. BR.). Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanidlösung S.S'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-isothiuramsulfid (s. o.) (v. BR., STECHELE, *B.* 36, 2284).

S.S'-Diallyl-N.N'-diphenyl-isothiuramdisulfid $C_{20}H_{20}N_2S_4 = [C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot S—]_2$. *B.* Aus Dithiocarbanilsäure-allylester (S. 416), Natriumäthylat und Jod in Alkohol (v. BR., *B.* 36, 2263, 2265). — F: 74—75°. — Zersetzt sich schon beim Liegen an der Luft, vollständiger beim Erhitzen auf 90—95° in Phenylsenföl und Diallyldisulfid (Bd. I, S. 441).

N.N'-Diphenyl-S.S'-dibenzyl-isothiuramdisulfid $C_{28}H_{24}N_2S_4 = [C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot S—]_2$. *B.* Aus Dithiocarbanilsäure-benzylester (S. 416) beim Erwärmen mit Jod

und Natriumäthylat in Alkohol, neben viel Phenylsenföl und Dibenzyldisulfid (Bd. VI, S. 465) (v. Br., *B.* **36**, 2263, 2265). — Krystalle (aus Aceton). F: 121°. Schwer löslich. — Wird beim Erhitzen auf 105° in Phenylsenföl und Dibenzyldisulfid gespalten. Wird in alkoh. Lösung durch Schwefelwasserstoff zu Dithiocarbanilsäure-benzylester reduziert.

Phenylselensenföl $C_7H_5NSe = C_6H_5\cdot N:CSe$. *B.* Bei eintägigem Stehen von Selennatrium mit Phenylisocyanid-dichlorid $C_6H_5\cdot N:CCl_2$ (S. 447) (Stolte, *B.* **19**, 2350). — Schwach riechendes Öl. Nicht destillierbar. Verflüchtigt sich mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung entsteht Phenylselenharnstoff (S. 416), mit Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-selenharnstoff (S. 417).

g) Derivate der Anilin-N.N-dicarbonsäure und ihrer Schwefelanaloga.

Anilin-N.N-dicarbonsäure-dimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Carbanilsäure-methylesters (S. 319) in Äther und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (Diels, Nawiasky, *B.* **37**, 3682). — Schuppen (aus Essigester + Petroläther). F: 142—143°. Sublimiert in Spießen. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, leicht in Chloroform, Benzol und Essigester. — Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr in Carbanilsäuremethylester und Carbamidsäure-methylester.

Anilin-N.N-dicarbonsäure-methylester-äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-carbanilsäure-äthylester in Äther und Chlorameisensäuremethylester (D., N., *B.* **37**, 3681). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). Sintert bei 65° und schmilzt bei 69°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, sehr leicht in Aceton, schwer in Wasser, Petroläther, ziemlich schwer in Äther. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

Anilin-N.N-dicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-carbanilsäure-äthylester in Äther und Chlorameisensäureäthylester (D., N., *B.* **37**, 3681). — Prismen (aus Aceton + Petroläther). Sintert bei 58° und schmilzt bei 62°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton, ziemlich schwer in Äther und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. Gibt mit alkoh. Natronlauge Carbanilsäureäthylester, Kohlensäure und Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° Carbanilsäureäthylester und Urethan.

Anilin-N.N-dicarbonsäure-methylester-anilid, N.N'-Diphenyl-allophansäure-methylester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyldiisocyanat $C_6H_5\cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) durch Auflösen in Methylalkohol (A. W. Hofmann, *B.* **4**, 248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231°.

Anilin-N.N-dicarbonsäure-äthylester-anilid, N.N'-Diphenyl-allophansäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyldiisocyanat $C_6H_5\cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) durch längeres Kochen mit Alkohol (A. W. Hofmann, *B.* **4**, 247). Die Quecksilberoxydverbindung (s. u.) entsteht beim Behandeln von Anilin-N-carbonsäureäthylester-N-thiocarbonsäureanilid (S. 466) mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von alkoh. Ammoniak (Seidel, *J. pr.* [2] **32**, 266). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther (A. W. H.). — Spaltet sich bei der Destillation in Alkohol und Diphenyldiisocyanat, welches fast vollständig in Phenylisocyanat übergeht (A. W. H.). Die Quecksilberoxydverbindung liefert beim Einleiten von H_2S in die alkoh. Lösung Anilin-N-carbonsäureäthylester-N-thiocarbonsäureanilid (S.). — $2C_{16}H_{16}O_3N_2 + HgO$. Warzenförmig vereinigte Prismen (aus Alkohol). F: 129° (S.).

Anilin-N.N-dicarbonsäure-isoamylester-anilid, N.N'-Diphenyl-allophansäure-isoamylester $C_{19}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_5H_{11})\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyldiisocyanat durch Auflösen in Isoamylalkohol (A. W. Hofmann, *B.* **4**, 248). — Krystalle. F: 58°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Anilin-N.N-dicarbonsäure-diamid, ms-Phenyl-biuret $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)_2$. Zur Konstitution vgl. Schiff, *A.* **352**, 76. — *B.* Aus Phenylharnstoff (S. 346) und PCl_3 auf dem Wasserbade (Weith, *B.* **10**, 1744; Sch.). — Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). F: 192° (korr.); sehr leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in kaltem

Wasser (SCH.). Gibt mit KOH und sehr wenig $CuSO_4$ eine rotviolette Lösung. — Gibt beim Kochen mit Anilin N.N'-Diphenyl-harnstoff (S. 352) (SCH.).

Anilin-N.N-dicarbonsäure-amid-anilid, ms.ω-Diphenyl-biuret $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Übergießen von Diphenyldiisocyanat $C_6H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) mit alkoh. Ammoniak (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 250). — Prismen (aus Alkohol). F: 165°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (A. W. H., *B.* **4**, 250). — Verbindet sich beim Erhitzen mit Anilin zu N.N'-Diphenylharnstoff (A. W. H., *B.* **4**, 266). Beim Überleiten von Chlorwasserstoff tritt Spaltung in Phenylisocyanat und Ammoniak ein (A. W. H., *B.* **4**, 267).

Anilin-N.N-dicarbonsäure-dianilid, ms.ω.ω'-Triphenyl-biuret $C_{20}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch längere Digestion äquimolekularer Mengen von Diphenyldiisocyanat (Syst. No. 3587) mit Anilin auf dem Wasserbade (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 250). Aus N.N'-Diphenyl-harnstoff und überschüssigem Phenylisocyanat bei $^1/_2$—1-stündigem Erhitzen auf 150° (KÜHN, HENSCHEL, *B.* **21**, 504). — Prismen (aus Alkohol). F: 147° (A. W. Ho.), 147—148° (K., HE.). Zerfällt in der Hitze in N.N'-Diphenyl-harnstoff und Phenylisocyanat (K., HE.). Geht beim Sieden mit Anilin in N.N'-Diphenyl-harnstoff über (A. W. Ho.).

Anilin-N.N-dicarbonsäure-bis-[N.N'-diphenyl-amidin], N.N'.N''.N'''.N''''-Pentaphenyl-biguanid $C_{32}H_{27}N_5$ = $C_6H_5\cdot N[C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Carbodiphenylimid $C_6H_5\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$ (S. 449) mit überschüssigem Anilin in alkoh. Lösung (MARCKWALD, *A.* **286**, 361; ALWAY, VIELE, *Am.* **28**, 293). Aus Carbodiphenylimid und N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (M.). Beim Entschwefeln von Thiocarbanilid (S. 394) (SCHALL, *J. pr.* [2] **55**, 416). Aus Hexaphenylisomelamin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3889) beim Erhitzen mit gleichen Tln. Alkohol und konz. Salzsäure (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 520, 545). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 160° (M.), 161° (BU., BL., P.). Leicht löslich in Eisessig, Essigester und heißem Benzol, kaum löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin (M.). — Beim Erhitzen mit Anilin (M.) oder beim längeren Kochen mit 2 Tln. konz. Salzsäure und 1 Tl. Alkohol (BU., BL., P.) entsteht N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (S. 451). — $C_{32}H_{27}N_5+HCl$. Niederschlag. F: 213° (M.). — $2C_{32}H_{27}N_5+2HCl+PtCl_4$. Hellgelber amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol (M.).

N·C₆H₅ / $C_6H_5\cdot N:C$—$C:N\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot N$—$N\cdot C_6H_5$ / $C:N\cdot C_6H_5$

Anilin-N-carbonsäuremethylester-N-thiocarbonsäureamid, N-Phenyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff, b-Phenyl-monothioallophansäure-methylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_9H_{10}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Hydrochlorids des N-Phenyl-S-carbomethoxy-isothioharnstoffs (S. 410) mit Wasser (DIXON, *Soc.* **83**, 559; vgl. D., TAYLOR, *Soc.* **91**, 913). — Prismen (aus Alkohol). F: 167°; schwer löslich in Wasser (D.).

Anilin-N-carbonsäuremethylester-N-thiocarbonsäureanilid, N.N'-Diphenyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff, N.N'-Diphenyl-monothioallophansäure-methylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Chlorameisensäuremethylester (DIXON, *Soc.* **83**, 558; D., TAYLOR, *Soc.* **93**, 697). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (D.), 106° (D., T.).

Anilin-N-carbonsäureäthylester-N-thiocarbonsäureamid, N-Phenyl-N-carbäthoxy-thioharnstoff, b-Phenyl-monothioallophansäure-äthylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids des N-Phenyl-S-carbäthoxy-isothioharnstoffs auf 50° oder durch vorsichtige Neutralisation der genannten Lösung mit Ätzalkalilauge (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 914). — Prismen (aus Alkohol). F: 132—133°. — Bei längerem Erhitzen erfolgt Zerfall in HCNS und Phenylsenföl. Wird durch konzentriertes wäßriges Alkali quantitativ in Phenylurethan und Alkalirhodanid zerlegt.

Anilin-N-carbonsäureäthylester-N-thiocarbonsäureanilid, N.N'-Diphenyl-N-carbäthoxy-thioharnstoff, N.N'-Diphenyl-monothioallophansäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von sorgfältig getrockneten Thiocarbanilid mit Chlorameisensäureäthylester auf dem Wasserbade (SEIDEL, *J. pr.* [2] **32**, 262; DIXON, *Soc.* **83**, 557). Beim Einleiten von H_2S in die alkoh. Lösung der HgO-Verbindung des Anilin-N.N-dicarbonsäure-äthylester-anilids (S. 465) (S.). — Prismen (aus Alkohol). F: 95° (S.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig (S.). — Liefert mit $AgNO_3$ ein Additionsprodukt (S.). Wird von

wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° in Phenylthioharnstoff und Phenylurethan zerlegt; analog wirkt Anilin bei 150° (S.). Durch HgO entsteht in Gegenwart von alkoh. Ammoniak die Quecksilberoxydverbindung des Anilin-N.N-dicarbonsäure-äthylester-anilids (S.). Beim Überleiten von HCl über den geschmolzenen Ester erfolgt Zersetzung in Äthylchlorid, CO_2 und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, der sich weiter zu Phenylsenföl und Anilin zersetzt (S.). Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen (S.). — $C_{16}H_{16}O_2N_2S + AgNO_3$. Flockiger Niederschlag (S.).

Anilin-N-carbonsäureanilid-N-[monothiocarbonsäure-S-isoamylester], N.N'-Diphenyl-β-monothioallophansäure-S-isoamylester (zur Benennung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{19}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot S\cdot C_5H_{11})\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyldiisocyanat $C_6H_4\cdot N<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3587) und Isoamylmercaptan (Bd. I, S. 405) bei 160° (A. W. HOFMANN, *B.* 4, 248). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Geruchlos. F: 70°.

Anilin-N-carbonsäurephenylester-N-thiocarbonsäureamid, b-Phenyl-monothioallophansäure-phenylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Neutralisieren der alkoh. Lösung des Hydrochlorids des N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäure-phenylesters (S. 411) mit $CaCO_3$ (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 91, 920). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. — Wird von heißem Alkali in Kaliumrhodanid, Phenol, CO_2, Ammoniak, Anilin und Phenylsenföl zerlegt.

Anilin-N-[carbonsäure-o-tolylester]-N-thiocarbonsäureamid, b-Phenyl-monothioallophansäure-o-tolylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Neutralisieren der alkoh. Lösung des Hydrochlorids des N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäure-o-tolylesters (S. 411) mit $CaCO_3$ (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 91, 921). — Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°. — Wird durch heißes Alkali analog dem Phenylester (s. o.) zersetzt.

Anilin-N-[carbonsäure-p-tolylester]-N-thiocarbonsäureamid, b-Phenyl-monothioallophansäure-p-tolylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Neutralisieren des Hydrochlorids des N-Phenyl-isothioharnstoff-S-carbonsäure-p-tolylesters (S. 411) mit $CaCO_3$ (D., TAYLOR, *Soc.* 91, 921). — Prismen. F: 133—134°. — Wird durch heißes Alkali analog dem Phenylester (s. o.) zersetzt.

Anilin-N-carbonsäureanilid-N-thiocarbonsäureanilid, N.N'.N''-Triphenyl-monothiobiuret $C_{20}H_{17}ON_3S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot N:C\text{—}N\cdot CH_3 \\ S\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) (FREUND, ASBRAND, *A.* 285, 172; vgl. HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* 331, 279), der Verbindung $\begin{matrix} C_2H_5\cdot N:C\text{—}N\cdot C_2H_5 \\ S\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) (FR., BACHRACH, *A.* 285, 188; vgl. H., W.) oder der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:C\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ S\cdot S\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) (FR., BA., *A.* 285, 198; vgl. H., W.) mit Anilin. — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (FR., A.), 231—232° (FR., BA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in $CHCl_3$ und Wasser (FR., A.).

Anilin-N-[monothiocarbonsäure-S-isoamylester]-N-thiocarbonsäureanilid $C_{19}H_{22}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot S\cdot C_5H_{11})\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Monothiokohlensäure-S-isoamylester-chlorid (Bd. III, S. 134) mit Thiocarbanilid (SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 258). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Erwärmen mit Wasser wird Isoamylmercaptan abgespalten. Beim Eintragen von HgO in eine Lösung in alkoh. Ammoniak entsteht N.N'-Diphenyl-guanidin.

[Anilin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-dimethylamid-dipropylamid, ω.ω-Dimethyl-ω'.ω'-dipropyl-ms-phenyl-dithiobiuret $C_{16}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N[CS\cdot N(CH_3)_2]\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylthiocarbamidsäurechlorid (Bd. IV, S. 75) und N.N-Dipropyl-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 390) oder aus Dipropylthiocarbamidsäurechlorid (Bd. IV, S. 144) und N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 390) beim Zusammenschmelzen bei gelinder Wärme; man zerlegt das hierbei entstandene Hydrochlorid mit Kali (BILLETER, *B.* 26, 1686). — Prismen. F: 80,5—81° (B.; B., RIVIER, *B.* 37, 4323). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol durch Äther) (B.).

[Anilin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-bis-methylanilid, ω.ω'-Dimethyl-ms.ω.ω'-triphenyl-dithiobiuret $C_{22}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N[CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 420) und N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 420) in Gegenwart einer tert. Base auf dem Wasserbade (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 107, 108). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 202,5° (B., St.), 203° (B., RIVIER, *B.* **37**, 4321). Kaum löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform (B., St.).

[Anilin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-dimethylamid-äthylanilid, ω.ω-Dimethyl-ω'-äthyl-ms.ω'-diphenyl-dithiobiuret $C_{18}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N[CS\cdot N(CH_3)_2]\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Zusammenschmelzen von Dimethylthiocarbamidsäurechlorid (Bd. IV, S. 75) mit N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 424) oder von Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 424) mit N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff (S. 390) (BILLETER, *B.* **26**, 1686). — Krystalle. F: 98,8° (B.). Leicht löslich in Alkohol; liefert mit Chlorwasserstoff in Chloroformlösung Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-dimethylamino-methyl]-ester $(C_6H_5)(C_2H_5)N\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2$ (S. 462) (B., RIVIER, *B.* **37**, 4323).

[Anilin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-methylanilid-äthylanilid, ω-Methyl-ω'-äthyl-ms.ω.ω'-triphenyl-dithiobiuret $C_{23}H_{23}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N[CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BILLETER, *B.* **26**, 1681; B., RIVIER, *B.* **37**, 4317. — *B.* Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 420) und N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 424) oder aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 424) und N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 420) (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 108). — Nadeln. F: 156,5—157,5° (B., St.). 158,5—159° (B., R., *B.* **37**, 4322). Durch Chlorwasserstoff in Chloroformlösung entsteht ein Gemisch von Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-methylanilino-methyl]-ester $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (S. 462) und Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (S. 462) (B., R.).

[Anilin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-bis-äthylanilid, ω.ω'-Diäthyl-ms.ω.ω'-triphenyl-dithiobiuret $C_{24}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N[CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* In geringer Menge aus 2 Mol.-Gew. Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 424) und 1 Mol.-Gew. Anilin (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 107, 108). Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 424) in Gegenwart einer tert. Base auf dem Wasserbade (B., St.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (B., St.), 158,5° (B., RIVIER, *B.* **37**, 4321).

[Anilin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-methylanilid-propylanilid, ω-Methyl-ω'-propyl-ms.ω.ω'-triphenyl-dithiobiuret $C_{24}H_{25}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N[CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BILLETER, *B.* **26**, 1681; B., RIVIER, *B.* **37**, 4317. — *B.* Aus Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 420) und N-Propyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 426) oder aus Propyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 426) und N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 420) (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 109). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125,5—126° (B., RIVIER, *B.* **37**, 4322). Gibt mit Chlorwasserstoff ein Gemisch von Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-propylanilino-methyl]-ester $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(C_3H_7)\cdot C_6H_5$ und Propyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-methylanilino-methyl]-ester $C_6H_5\cdot N(C_3H_7)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (S. 462) (B., R.).

[Anilin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-äthylanilid-propylanilid, ω-Äthyl-ω'-propyl-ms.ω.ω'-triphenyl-dithiobiuret $C_{25}H_{27}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N[CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5]\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BILLETER, *B.* **26**, 1681; *B.*, RIVIER, *B.* **37**, 4317. — *B.* Aus Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 424) und N-Propyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 426) oder aus Propyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid und N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff (S. 424) (B., STROHL, *B.* **21**, 109). — Hellgelbe Nadeln. F: 165,8°; äußerst wenig löslich in kaltem Alkohol (B., St.). — Chlorwasserstoff in Chloroform erzeugt ein Gemisch von Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-propylanilino-methyl]-ester $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(C_3H_7)\cdot C_6H_5$ und Propyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[phenylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_6H_5\cdot N(C_3H_7)\cdot CS\cdot S\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (B., R., *B.* **37**, 4323).

[Anilin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-bis-propylanilid, ω.ω'-Dipropyl-ms.ω.ω'-triphenyl-dithiobiuret $C_{26}H_{29}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N[CS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. Gelbe Nadeln. F: 153,7° (BILLETER, STROHL, *B.* **21**, 109), 158—158,5°; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (B., RIVIER, *B.* **37**. 4321).

Kuppelungsprodukte aus Anilin und Glykolsäure.

Anilinoessigsäure, N-Phenyl-glycin $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 25 g Chloressigsäure und 45 g Anilin in möglichst wenig Äther, kocht das Gemisch ½ Stunde lang mit 1½ l Wasser und verdunstet dann die Lösung (REBUFFAT, *G.* **17**, 234; **20**. 122; vgl.

SCHWEBEL, *B.* 10, 2046). Man schmilzt 25 g Anilin, 25 g Chloressigsäure und 40 g krystallwasserhaltiges Natriumacetat im Wasserbade zusammen, versetzt mit einigen Kubikzentimetern Wasser, erwärmt 30—40 Minuten und versetzt mit Wasser bis zur starken Trübung (HAUSDÖRFER, *B.* 22, 1799). Durch Einw. von Chloressigsäure auf Anilin bei Gegenwart von Oxyden oder Carbonaten der Schwermetalle, wie Eisenoxydulhydrat, in gesättigter Kochsalzlösung in der Wärme (Höchster Farbw., D. R. P. 177491; *C.* 1906 II, 1746). Durch Einw. von Eisen und Chloressigsäure auf Nitrobenzol in der Wärme (Hö. Fa., D. R. P. 175797; *C.* 1906 II, 1700). Aus Bromessigsäure und Anilin in Äther (MICHAELSON, LIPPMANN, *C. r.* 61, 739; *J.* 1865, 352). Anilinoessigsäure-äthylester entsteht durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure-äthylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin (P. J. MEYER, *B.* 8, 1156; BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2270; GAULT, *Bl.* [4] 3, 370) oder durch Erwärmen äquimolekularer Mengen dieser Komponenten bei Gegenwart eines salzsäurebindenden Mittels (anorganischer Basen oder basisch wirkender Salze) in wäßriger Suspension (IMBERT, Konsortium für elektrochemische Industrie, D. R. P. 194884; *C.* 1908 I, 1006); man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (LIPPMANN, *Ch. Z.* 29, 1173; vgl. BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2270). Anilinoessigsäure-isoamylester bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure-isoamylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin; man verseift den Ester mit konzentrierter wäßriger Natronlauge (LIPPMANN, D. R. P. 163515; *C.* 1905 II, 1475). Anilinoessigsäure entsteht aus Formaldehyd, wäßr. Alkalicyanidlösung und Anilin in der Wärme (Höchster Farbw., D. R. P. 135332; *C.* 1902 II, 1086). Beim Erhitzen von Methylendianilin mit Kaliumcyanid in alkalisch-alkoholischer Lösung (Basler chemische Fabrik, D. R. P. 145376; *C.* 1903 II, 1098). Aus Anilinoessigsäurenitril (S. 472) durch Kochen mit konz. Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, HOFER, *B.* 25, 2028) oder mit Wasser, Calciumhydroxyd und Alkalicarbonat (Gold- u. Silber-Scheideanst., D. R. P. 169186; *C.* 1906 I, 1583). Aus Anilinoessigsäureanilid (S. 556) durch Verseifung mit der äquimolekularen Menge Alkali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 169358; *C.* 1906 I, 1306). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung von Anilinomalonsäure (REISSERT, *B.* 91, 384). Durch 20-stdg. Erwärmen der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals (Bd. I, S. 761) mit Anilin in Wasser auf dem Wasserbade, neben Anilinoessigsäureanilid (HINSBERG, *B.* 41, 1369). Durch Reduktion von Oxanilsäure mit Zinkstaub und Wasser oder ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam (KÖPP & Co., D. R. P. 64909; *Frdl.* 3, 284). Durch elektrolytische Reduktion von Oxanilsäure in 95%iger Schwefelsäure (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842; *C.* 1905 II, 1699) oder von Oxanilsäureäthylester in 80%iger Schwefelsäure (K. & Co., D. R. P. 210693; *C.* 1909 II, 79). — *Darst.* Aus 95 g Chloressigsäure, 186 g Anilin und 500 ccm Wasser durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (DE MOUILPIED, *Soc.* 97, 438). Aus den Erdalkalisalzen der Chloressigsäure und überschüssigem Anilin unter Zusatz von Kalk, Magnesia, Zinkoxyd oder Bleioxyd zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure (WOHL, BLANK, D. R. P. 167698; *C.* 1906 I, 1069). Man erwärmt 25 g Chloressigsäure, 25 g Anilin und 40 g krystallisiertes Natriumacetat auf dem Wasserbade, gibt, wenn die Masse geschmolzen ist, 10 ccm Wasser zu und setzt das Erhitzen bis zu höchstens 25 Minuten fort; dann gießt man in 140 ccm Wasser, läßt die Reaktionsmasse 6 Stdn. stehen und rührt während der zweiten Stunde gut um; hierbei setzt sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes (Anilinoessigsäure + Phenyliminodiessigsäure) ab; den abfiltrierten Niederschlag löst man in einer Lösung von 8 g Ammoniumcarbonat in 80 ccm Wasser und säuert die Lösung mit konz. Salzsäure an, bis sich der ausfallende Niederschlag wieder gelöst hat; durch Schütteln der sauren Lösung mit Äther trennt man die (ätherlösliche) Phenyliminodiessigsäure ab und versetzt die ätherfreie wäßr. Lösung erst in größeren Mengen, dann sehr vorsichtig mit so viel Ammoniak, bis eine leichte, auf die ganze Flüssigkeit verteilte Trübung entstanden ist, die sich beim Rühren nicht mehr löst; durch Reiben mit einem Glasstabe bringt man die reine Anilinoessigsäure zur Krystallisation (KAHN, Dissertation [Heidelberg 1898], S. 17; MAI, *B.* 35, 580).

Krystalle. F: 127—128° (WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 639), 126,5—127° (korr.) (ROSENFELD, *B. Ph. P.* 4, 380), 126—127° (P. J. MEYER, *B.* 8, 1156), 125—126° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1987), 125° (REISSERT). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Äther (MICHAELSON, LIPPMANN). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 93, 1428. Lichtabsorption der Anilinoessigsäure: LEY, ULRICH, *B.* 42, 3444. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 967,9 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* 1904 I, 1548). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,39 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 189), $0,38 \times 10^{-5}$ (WALDEN). Anilinoessigsäure erweist sich bei der Titration mit $^n/_{10}$-Kalilauge und Phenolphthalein als einbasische Säure (SCHIFF, *A.* 319, 61). Anilinoessigsäure löst die Oxyde des Bleis und des Zinks (MI., LI.) sowie frisch gefälltes $Cu(OH)_2$, löst aber weder frisch gefälltes Silber-, noch Quecksilberoxyd (SCHWEBEL, *B.* 10, 2047). Salzbildung mit Farbstoffen: SUIDA, *H.* 50, 183. — Geht bei langsamem (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2271) Erhitzen auf 140—150° unter Wasserabspaltung in 2.5-Dioxo-1.4-diphenyl-piperazin (Syst. No. 3587) über (P. J. MEYER, *B.* 10, 1967); bei raschem Destillieren wird CO_2 abgespalten, und es entsteht Methylanilin (BI., HAU., *B.* 25, 2271). Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf die schwefelsaure Lösung

der Anilinoessigsäure entsteht nun Phenylnitrosamino-essigsäure (S. 583) (SCHWEBEL, *B.* **11**, 1132). Beim Destillieren des Calciumsalzes der Anilinoessigsäure für sich, oder besser mit Calciumformiat, entsteht Indol (Syst. No. 3069) (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **10**, 252). Beim Schmelzen von Anilinoessigsäure mit KOH entsteht Indoxyl (Syst. No. 3113), das durch Oxydation mit Luft oder $FeCl_3$ + Salzsäure in Indigo (Syst. No. 3599) übergeht (HEUMANN, *B.* **23**, 3044; D. R. P. 54626; *Frdl.* **2**, 100). Indoxyl bildet sich ferner aus Anilinoessigsäure beim Erhitzen mit Natriumamid (Gold- u. Silber-Scheideanst., D. R. P. 137955; *C.* **1903** I, 110), mit Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen (Höchster Farbwerke, D. R. P. 163039; *C.* **1905** II, 1140), mit Magnesiumnitrid (Hö. Fa.; D. R. P. 166213; *C.* **1906** I, 617), mit Calciumcarbid (Hö. Fa., D. R. P. 166214; *C.* **1909** I, 617) oder mit Alkalihydriden (Hö. Fa.; D. R. P. 166974; *C.* **1906** I, 720). Rauchende Schwefelsäure liefert beim Erwärmen mit Anilinoessigsäure Indoxylsulfonsäure, die sich nach Verdünnen des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure an der Luft zu Indigo-disulfonsäure-(5.5') (Syst. No. 3707) oxydiert (HEYMANN, *B.* **24**, 1477, 3066; BAYER & Co., D. R. P. 63218; *Frdl.* **9**, 283; KNIETSCH, *B.* **24**, 2086). Anilinoessigsäure gibt in wäßr. Lösung mit Formaldehyd die Verbindung $C_{33}H_{32}O_6N_4$ (s. u.) (GELMO, SUIDA, *B.* **42**, 1496). Liefert beim Behandeln mit CO_2 und Kalkmilch das Calciumsalz des N-Phenyl-N-carboxy-glycins (S. 478) (SIEGFRIED, *H.* **44**, 91; vgl. SIE., NEUMANN, *H.* **54**, 432). Liefert mit Phenylsenföl bei 80° 1.3-Diphenyl-2-thio-hydantoin $SC<\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\cdot CO\\ N(C_6H_5)\cdot CH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3587) (ASCHAN, ZILLIACUS, *Öf. Fi.* **29**, 165). — Ist sehr giftig (SCHULTZEN, NENCKI, *B.* **2**, 570; THESEN, *H.* **23**, 28). Zur Giftwirkung vgl. auch ROSENFELD, *B. Ph. P.* **4**, 379.

Kupfersalz. Dunkelgrüne Blättchen (SCHWEBEL, *B.* **10**, 2047). — $Ca(C_8H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol; wird in wäßr. Lösung durch CO_2 nicht zersetzt (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **10**, 251).

Verbindung $C_{33}H_{32}O_6N_4$. *B.* Aus 15 g Anilinoessigsäure in ca. 300 ccm Wasser mit 4—5 g 40%iger Formaldehydlösung bei Zimmertemperatur (GELMO, SUIDA, *B.* **42**, 1496). — Gelbes, körniges, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Mitteln; leicht löslich in verd. Mineralsäuren sowie in Alkalien, Ammoniak, Pyridin und Anilin. Zersetzt sich unter CO_2-Abspaltung bei 90—120° unter Bildung der Verbindung $C_{31}H_{32}O_2N_4$ (s. u.). Gibt mit Acetanhydrid in heißem Eisessig die Verbindung $C_{35}H_{36}O_8N_4$ (s. u.). — $CuC_{33}H_{30}O_6N_4$. Dunkelgrüner voluminöser Niederschlag. — $BaC_{33}H_{30}O_6N_4$. Gelblichweißer Niederschlag.

Verbindung $C_{35}H_{36}O_8N_4$. *B.* Aus der Verbindung $C_{33}H_{32}O_6N_4$ (s. o.) beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Eisessig (GELMO, SUIDA, *B.* **42**, 1499). — Braungelbes amorphes Pulver. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

Base $C_{31}H_{32}O_2N_4$. (Das Mol.-Gew. ist in siedendem Eisessig bestimmt.) — *B.* Durch längeres Erhitzen der Verbindung $C_{33}H_{32}O_6N_4$ (s. o.) auf 120° (GELMO, SUIDA, *B.* **42**, 1500). — Gelb. Gut löslich in Chloroform, etwas löslich in anderen organischen Mitteln; unlöslich in Alkalien, leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Verkohlt beim Erhitzen. Die Lösung des salzsauren Salzes verliert beim Eindampfen die Salzsäure völlig.

Tetraacetylderivat der Verbindung $C_{31}H_{32}O_2N_4$ (s. o.), $C_{39}H_{40}O_6N_4$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $C_{31}H_{32}O_2N_4$ mit überschüssigem Acetanhydrid (GELMO, SUIDA, *B.* **42**, 1500). — Amorph. Dunkelbraunrot. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkohol und Eisessig mit dunkelbrauner Farbe, wird durch Wasser wieder amorph gefällt.

Verbindung $C_{31}H_{30}O_4N_6$. *B.* Aus der Verbindung $C_{31}H_{32}O_2N_4$ (s. o.) mit $NaNO_2$ und Salzsäure (GELMO, SUIDA, *B.* **42**, 1500). — Orangeroter voluminöser Niederschlag. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, sowie in Säuren und Alkalien.

Anilinoessigsäure-methylester $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Chloressigsäuremethylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade (P. J. MEYER, *B.* **8**, 1157). Aus Diazoessigsäuremethylester (Syst. No. 3642) und Anilin nach 3-monatiger Einw. im geschlossenen Rohr bei Kellertemperatur (CURTIUS, *J. pr.* [2] **39**, 437). Aus Anilinoessigsäure, Methylalkohol und HCl (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 255). — Nadeln. F: 48° (P. J. M.; C.). Flüchtig mit Wasserdampf (P. J. M.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther sowie in Salzsäure (P. J. M.).

Anilinoessigsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester s. bei Anilinoessigsäure (S. 469). Entsteht ferner durch vorsichtiges Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Diazoessigsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Anilin (in kleinen Mengen) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 436). Neben Anilinoessigsäureanilid beim Erwärmen von Anilin mit Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther (Bd. I, S. 724) bei Gegenwart von Wasser oder wäßr. Alkohol (IMBERT, Konsortium für elektrochemische Industrie, D. R. P. 199624; *C.* **1909** II,

358). — Blättchen. F: 57° (GAULT, *Bl.* [4] 3, 370), 57—58° (P. J. MEYER, *B.* 8, 1156), 58° bis 59° (C.). Kp: 273—274° (geringe Zersetzung) (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 2270); Kp_8: 140° (G., *Bl.* [4] 3, 370). Leicht flüchtig (B., H.). Destilliert mit Wasserdämpfen unzersetzt (C.). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Äther und heißem Alkohol, sowie in Salzsäure (P. J. M.). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* 42, 3444. — Die Einw. von $NaNO_2$ auf die alkoholisch-salzsaure Lösung führt zur Bildung des entsprechenden Nitrosamins (Syst. No. 1666) (HARRIES, *B.* 28, 1224). Läßt man Natrium möglichst energisch auf eine absolut-alkoholische Lösung des Anilinoessigsäure-äthylesters einwirken, so entsteht β-Anilinoäthylalkohol (S. 183) (G., *C. r.* 145, 126; *Bl.* [4] 3, 370). Kocht man Anilinoessigsäure-äthylester mit der äquimolekularen Menge Natriumäthylat in absol. Alkohol 20 Minuten im Wasserbade und läßt das erkaltete Gemisch 12 Stdn. stehen, so entsteht 1.4-Diphenyl-2.5-dioxopiperazin (Syst. No. 3587); bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat auf die Benzollösung des Esters dagegen die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (s. u.) (VORLÄNDER, DE MOUILPIED, *B.* 33, 2468). Ist gegen wäßrig-konzentrierte Alkalilauge auch beim Erhitzen im Druckrohr beständig; wird aber durch siedende alkoholische Kalilauge zu Phenylglycin verseift (LIPPMANN, *Ch. Z.* 29, 1173).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$, vielleicht $C_6H_5\cdot NH\cdot HC\cdot CO$ / $HO\cdot C:CH$ $>N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot HC—CO$ / $OC\cdot CH_2$ $>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilinoessigsäure-äthylester und alkoholfreiem Natriumäthylat in Benzol oder Äther (VORLÄNDER, DE MOUILPIED, *B.* 33, 2469). — Vierseitige Blättchen (aus Alkohol). Sintert von etwa 190° an und schmilzt gegen 195° unter partieller Zersetzung. Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol; löslich in Alkalilauge und warmer Sodalösung. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung vorübergehend roth. Oxydationsmittel färben die Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv blau. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine dunkelblauviolette Färbung. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. — Phenylhydrazinderivat. Orangerote Nadeln. F: 224°.

Benzoylderivat der Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (s. o.) $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_{16}H_{13}O_2N_2(CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus der Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid (V., DE M., *B.* 33, 2470). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: gegen 168°.

Anilinoessigsäure-isoamylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* siehe bei Anilinoessigsäure. — Weiße, im Sonnenlicht nachdunkelnde Plättchen (aus Benzol). F: 37—39°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Isoamylalkohol (LIPPMANN, D.R.P. 163515; *C.* 1905 II, 1475). — Wird durch wäßrige konzentrierte Natronlauge zu Phenylglycin verseift (L.).

Anilinoessigsäure-phenylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure-phenylester (Bd. VI, S. 153) mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 80° (MOREL, *Bl.* [3] 21, 964). — Blättchen (aus kaltem Alkohol durch Wasser). F: 82—83°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sowie in Säuren. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht Anilinoessigsäure-äthylester.

Anilinoessigsäure-p-tolylester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloressigsäure-p-tolylester (Bd. VI, S. 397) und Anilin (FRIES, FINCK, *B.* 41, 4276). — Schwach gelbe Nädelchen (aus Benzin). F: 109°.

Anilinoessigsäure-amid, Anilinoacetamid $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloracetamid mit 1 Mol.-Gew. Anilin (P. J. MEYER, *B.* 8, 1157) und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat auf 120—130° (BISCHOFF, *B.* 22. 1809). Aus 1 Mol.-Gew. Chloracetamid und 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung beim Eindampfen bis zum Verschwinden des Alkohols (RUPE, HEBERLEIN, RÖSLER, *A.* 301, 72). Aus [Anilinoessigsäure-N-carbonsäure]-anhydrid $C_6H_5\cdot N—CH_2—CO$ / $CO——O$ (Syst. No. 4298) beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak (LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3243). — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Alkohol). F: 133° (P. J. MEY.; RU., H., RÖ.), 138° (korr.) (L., MA.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Wasser, schwer löslich in Äther (L., MA.). — $NaNO_2$ erzeugt in salzsaurer Lösung ein N-Nitroso-Derivat (Syst. No. 1666) (RU., H., RÖ.). Gibt die Biuretreaktion nur schwach (SCHIFF, *A.* 319, 301).

Anilinoessigsäure-benzalamid, Benzaldehyd-[N-phenyl-glycyl]-imid $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1.3.5-Triphenyl-1.3.5-triazinhexahydrid (Anhydroformaldehydanilin, Syst. No. 3796) mit Benzaldehyd und KCN oder durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Anilinoessigsäurenitril und Benzaldehyd (v. MILLER, PLÖCHL, LUPPE, *B.* 31, 2708). — Tritt in zwei (stereoisomeren?) Formen auf: Krystalle (aus Alkohol oder Benzol) vom Schmelzpunkt 219°, Tafeln (aus Äther) vom Schmelzpunkt 169°.

Die niedrigschmelzende Form geht durch mehrstündiges Erhitzen auf 170° sowie durch kurzes Kochen mit alkoh. Kalilauge oder KCN-Lösung in die hochschmelzende über. Die Verbindung vom Schmelzpunkt 219° läßt sich in die vom Schmelzpunkt 169° umwandeln, indem man sie zunächst in die Acetylverbindung (Blättchen; F: 137°) überführt und aus letzterer dann die $CH_3 \cdot CO$-Gruppe abspaltet. Beim Kochen mit $20^0/_0$iger Salzsäure geben beide Isomeren Anilinoessigsäure, Benzaldehyd und NH_3.

Anilinoacetyl-carbamidsäure-äthylester, [N-Phenyl-glycyl]-urethan $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch $^1/_2$—$^3/_4$-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Chloracetyl-carbamidsäure-äthylester (Bd. III, S. 26) mit 2 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 340). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80° (Zers.) (F., B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; sehr leicht löslich in verd. Säuren (F., B.). — Spaltet sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade in Alkohol und 1-Phenyl-hydantoin $C_6H_5 \cdot N\langle {CO-NH \atop CH_2 \cdot CO} \rangle$ (Syst. No. 3587) (F., B.). Dieselbe Spaltung tritt sofort ein beim Behandeln mit kalter Natronlauge (F., B.; vgl. F., BREUSTEDT, *J. pr.* [2] **66**, 231).

[N-Phenyl-glycyl]-harnstoff $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Chloracetylharnstoff (Bd. III, S. 62) auf etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Spaltet sich durch Erhitzen auf etwa 170—200° in Ammoniak und 1-Phenyl-hydantoin $C_6H_5 \cdot N\langle {CO-NH \atop CH_2 \cdot CO} \rangle$ (Syst. No. 3587).

N-Methyl-N'-[N-phenyl-glycyl]-harnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff (Bd. IV, S. 67) und 2 Mol.-Gew. Anilin (F., B., *Ar.* **237**, 335). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°.

N-Phenyl-N'-[N-phenyl-glycyl]-harnstoff $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff (S. 356) und 2 Mol.-Gew. Anilin (F., B., *Ar.* **237**, 335). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°.

Anilinoessigsäure-iminoäthyläther, Anilinoacetiminoäthyläther $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Anilinoessigsäurenitril durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung; man zersetzt das Salz mit Sodalösung (PARADIES, *B.* **36**, 4303). Besser erhält man die Verbindung durch 2-stdg. Erwärmen von Anilinoessigsäurenitril, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (P., *B.* **36**, 4304). — Flüssigkeit. Kp_{120}: 134°. — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Krystalle. F: 195°.

Anilinoessigsäurenitril, Anilinoacetonitril, Cyanmethyl-anilin $C_8H_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloracetonitril (Bd. II, S. 201) mit 2 Mol.-Gew. Anilin und Äther im zugeschmolzenen Rohr auf 80—90° (ENGLER, *B.* **6**, 1004). Aus 1 Mol.-Gew. Oxyacetonitril (Bd. III, S. 242) und 1 Mol.-Gew. Anilin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 138098; *C.* **1903** I, 208). Aus 1 Mol.-Gew. freiem oder salzsaurem Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) und 1 Mol.-Gew. Anilin in Wasser oder wäßr. Alkohol auf dem Wasserbade (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 142559; *C.* **1903** II, 81). Aus äquimolekularen Mengen Anilin, Blausäure und Formaldehyd in wäßriger oder alkoholischer Lösung (Hö. Fa., D. R. P. 151538; *C.* **1904** I, 1308). Man versetzt eine Lösung von Formaldehydnatriumdisulfit, erhalten aus 15 Tln. (1 Mol.-Gew.) einer $40^0/_0$igen wäßrigen Formaldehydlösung und 55 Tln. (1 Mol.-Gew.) $38^0/_0$iger Natriumdisulfitlösung, auf dem Wasserbade mit 18,5 Tln. (1 Mol.-Gew.) Anilin, gibt, sobald das „methylanilin-ω-sulfonsaure Natrium" (S. 184) gebildet und in Lösung gegangen ist, eine wäßr. Lösung von 13 Tln. (1 Mol.-Gew.) KCN zu und erwärmt kurze Zeit weiter (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4081; BUCHERER, D. R. P. 157909; *C.* **1905** I, 477; BU., SCHWALBE, *B.* **39**, 2800). Aus dem Reaktionsprodukt, das man aus Anilin, Formaldehydhydrosulfit (Bd. I, S. 578) und Wasser bei 45° erhält, durch KCN in Gegenwart von NH_4Cl bei 80° (BU., SCH., *B.* **39**, 2822). Man versetzt absolute Blausäure unter Kühlung mit der gleichen Menge 1.3.5-Triphenyl-1.3.5-triazin-hexahydrid (Anhydroformaldehydanilin) (Syst. No. 3796) und läßt über Nacht stehen (v. MILLER, PLÖCHL, HOFER, *B.* **25**, 2028). Man erhitzt Anhydroformaldehydanilin im geschlossenen Gefäß mit wäßr. Blausäure auf 100° (B.A.S.F., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316). Man trägt 105 Tle. Anhydroformaldehydanilin in 500 Tle. einer $NaHSO_3$-Lösung von 40° Bé ein, erwärmt auf 80° bis zur vollständigen Lösung, vertreibt durch ca. 1-stdg. Kochen überschüssiges SO_2, kühlt auf 50° ab und läßt in eine Lösung von 75 Tln. KCN in 300 Tln. Wasser einfließen (B.A.S.F., D.R.P. 132621; *C.* **1902** II, 315; BU., SCH., *B.* **39**, 2800). Reinigung von beigemengtem Anilin durch Formaldehyd-Natriumdisulfit: B. A. S. F.,

D. R. P. 181723; *C.* **1907** I, 1652. — Blätter (aus Ligroin + Äther). F: 43° (v. M., P., HOF.; B. A. S. F., D. R. P. 142559; Hö. Fa., D. R. P. 151538), 48° (KNOE.). Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (v. M., P., HOF.). — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure leicht zu Anilinoessigsäure verseift (v. M., P., HOF.). Kochen mit einem Gemisch von Wasser, Calciumhydroxyd und Alkalicarbonat liefert das entsprechende Alkalisalz der Anilinoessigsäure (Gold- u. Silber-Scheideanst., D. R. P. 169186; *C.* **1906** I, 1583). Bei der Einw. von salpetriger Säure wird das Nitrosamin (S. 583) erhalten (WARUNIS, SACHS, *B.* **37**, 2638). Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda entsteht Anilinoacetamidoxim (s. u.); beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in alkoholisch-wäßriger Lösung dagegen Anilinoacetiminoäthyläther (S. 472) (PARADIES, *B.* **36**, 4304). Gibt mit alkoholischem Schwefelammonium Anilinothioacetamid (s. u.) (PA.). Mit Alkohol + Chlorwasserstoff entsteht Anilinoacetiminoäthyläther (PA.). — Hydrochlorid. Krystallinisch (ENGLER).

Anilinoacethydroxamsäure, N-[N-Phenyl-glycyl]-hydroxylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot OH$. *B.* Aus Anilinoessigsäureäthylester, Hydroxylamin und alkoh. Natriumäthylatlösung (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1574). — Platten (aus Alkohol). F: 118° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol, Wasser. — Wird durch verd. Mineralsäuren gelöst und zersetzt.

Acetylderivat $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Farblose Nadeln. F: 107° (P., A., B., C.).

Anilinoessigsäure-amidoxim, Anilinoacetamidoxim $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Schütteln einer äther. Lösung des Anilinoacetonitrils mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (PARADIES, *B.* **36**, 4304). — Rhomben (aus Alkohol). F: 147—148°. — $NaC_8H_{10}ON_3$. Krystallinisch. — $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. Krystalle. F: 174—175°.

Anilinoessigsäure-hydrazid, Anilinoacethydrazid, [N-Phenyl-glycyl]-hydrazin $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Anilinoessigsäureäthylester und Hydrazinhydrat (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 448). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126,5°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, kaum in Äther. — Gibt beim Zutröpfeln von Essigsäure zu einer mit Natriumnitrit versetzten Lösung das Azid der Phenylnitrosaminoessigsäure (S. 584) und N-Nitroso-diphenylamin (S. 580).

Anilinoessigsäure-isopropylidenhydrazid, N-Isopropyliden-N'-[N-phenyl-glycyl]-hydrazin, Aceton-[(N-phenyl-glycyl)-hydrazon] $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilinoacethydrazid und Aceton (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 449). — Nädelchen. F: 183°.

Anilinoessigsäure-benzalhydrazid, N-Benzal-N'-[N-phenyl-glycyl]-hydrazin, Benzaldehyd-[(N-phenyl-glycyl)-hydrazon] $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N: CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilinoacethydrazid und einer wäßr. Lösung von Benzaldehyd (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 448). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 176°. Unlöslich in Wasser.

Anilinothioessigsäure-amid, Anilinothioacetamid $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SH):NH$. *B.* Aus Anilinoacetonitril und alkoh. Schwefelammonium bei 30° (PARADIES, *B.* **36**, 4302). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

Methylanilinoessigsäure, N-Methyl-N-phenyl-glycin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Monomethylanilin und Chloressigsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbad (WARUNIS, SACHS, *B.* **37**, 2637). Durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Chloressigsäure-äthylester auf höchstens 130° und kurzes Digerieren des Reaktionsproduktes (Methylanilino-essigsäure-äthylesters) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (SILBERSTEIN, *B.* **17**, 2661). Durch Verseifen des Methylanilinoessigsäureamids (S. 474) mit Alkalien oder Salzsäure (SI.). Durch Verseifen von Methylanilinoessigsäurenitril (S. 474) mit konz. Salzsäure (BUCHERER, *B.* **37**, 2825). Durch längeres Erwärmen von Methylanilin mit der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals (Bd. I, S. 761) in verd. Alkohol (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3256, 3258). — Flüssig. Löslich in Säuren und Alkalien (SI.). — Das Hydrochlorid liefert beim längeren Erhitzen mit Wasser CO_2 und salzsaures Dimethylanilin (SI.). Bei der Einw. von Methylanilinoessigsäure auf Formaldehyd in neutraler Lösung entsteht eine Verbindung $C_{27}H_{40}O_6N_4$ (s. u.) (GELMO, SUIDA, *B.* **42**, 1501). Überführung in N-methylierte Indigosulfonsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 68372; *Frdl.* **3**, 280. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Prismen (aus konz. Salzsäure). F: 204° (Zers.) (WA., SA.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; sehr wenig löslich in kalter konzentrierter Salzsäure (SI.).

Verbindung $C_{27}H_{40}O_6N_4$. *B.* Aus N-Methyl-N-phenyl-glycin und Formaldehyd in neutraler Lösung (GELMO, SUIDA, *B.* **42**, 1501). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 75—80°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, tiefblau löslich in warmem Eisessig.

Methylanilinoessigsäure-methylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethylphenylbetain (S. 475) auf 170—175° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 416). — Neutrales Öl. Kp_{10}: 140—141°. Fast unlöslich in Wasser.

Methylanilinoessigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-äthylester und Methylanilin (GAULT, *C. r.* **145**, 126; *Bl.* [4] **3**, 373). — Kp_{12}: 148°; Kp_{17}: 156—157°. — Wird durch Natrium in Alkohol zu Methyl-[β-oxy-äthyl]-anilin (S. 182) reduziert, zum Teil aber auch gleichzeitig unter Bildung von Methylanilin gespalten.

Methylanilinoessigsäure-amid $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracetamid mit Monomethylanilin auf dem Wasserbade oder mit Dimethylanilin auf 110—120° (SILBERSTEIN, *B.* **17**, 2662). Durch Behandeln von Methylanilino-essigsäure-nitril (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (WARUNIS, SACHS, *B.* **37**, 2637; BUCHERER, *B.* **37**, 2825). Beim Erhitzen von Methylanilinoessigsäureamid-chlormethylat (S. 475) auf 110—120° (SI.). — Prismen (aus heißem Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 163° (SI.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen (SI.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol (SI.). — Zerfällt bei der Destillation in NH_3, Dimethylanilin und andere Produkte (SI.).

[N-Methyl-N-phenyl-glycyl]-carbamidsäure-äthylester, [N-Methyl-N-phenyl-glycyl]-urethan $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methylanilin und Chloracetyl-urethan (Bd. III, S. 26) auf dem Dampfbade (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 344). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 117°.

[N-Methyl-N-phenyl-glycyl]-carbamidsäure-isobutylester $C_{14}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen von Methylanilin und Chloracetyl-carbamidsäure-isobutylester (Bd. III, S. 29) auf dem Dampfbade (F., B., *Ar.* **237**, 344). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°.

[N-Methyl-N-phenyl-glycyl]-harnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylanilin und Chloracetyl-harnstoff (Bd. III, S. 62) (F., B., *Ar.* **237**, 334). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°.

Methylanilinoessigsäurenitril, Methyl-cyanmethyl-anilin $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Methylanilin und Formaldehyd-cyanhydrin (Bd. III, S. 242) in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (WARUNIS, SACHS, *B.* **37**, 2636). Man erwärmt eine Lösung von Formaldehydnatriumdisulfit (Bd. I, S. 578) mit Methylanilin bis zur Lösung desselben und fügt KCN-Lösung hinzu (BUCHERER, *B.* **37**, 2825; KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4083; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 181723; *C.* **1607** I, 1652); als Nebenprodukt entsteht etwas Methylen-bis-methylanilin (S. 185) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2103). Aus Methylanilinoessigsäurenitril-jodmethylat (S. 475) beim Erhitzen, neben Jodacetonitril und Trimethylphenylammoniumjodid (S. 158) (v. BR., *B.* **41**, 2134). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Blausäuregeruch (W., S.). F: 13° (K.). Kp: 266°; Kp_{21}: 161—163° (W., S.); Kp_{13}: 148° bis 149° (K.); Kp_{12}: 152°; Kp_9: 146° (v. BR., *B.* **41**, 2103). Sehr schwer löslich in verd. Säuren (v. BR., *B.* **41**, 2103). — Reagiert mit Brom in Chloroformlösung unter Bildung von N-Methyl-4-brom-anilinoessigsäure-nitril (Syst. No. 1670) (v. BR., *B.* **41**, 2110). Gibt mit Methyljodid bei langem Stehen in der Kälte Methylanilinoessigsäure-nitril-jodmethylat, beim Erhitzen auf dem Wasserbade im zugeschmolzenen Gefäß Jodacetonitril und Trimethylphenylammoniumjodid (v. BR., *B.* **41**, 2134). Liefert mit Äthyljodid nach 30-stdg. Erwärmen auf 100° nur wenig Methyldiäthylphenylammoniumjodid (S. 166) (v. BR., *B.* **41**, 2139). Liefert beim 5-stdg. Erhitzen mit Bromcyan im verschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade neben HCN N-Methyl-4-brom-anilinoessigsäure-nitril und die Verbindung $C_{18}H_{18}N_4$ (s. u.) (v. BR., *B.* **41**, 2103).

Verbindung $C_{18}H_{18}N_4$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von Methylanilinoessigsäurenitril (s. o.) mit Bromcyan im verschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade neben HCN und viel N-Methyl-4-brom-anilinoessigsäure-nitril (v. BRAUN, *B.* **41**, 2104). — Blättchen (aus Äthylalkohol), Nadeln (aus Methylalkohol). F: 103°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in kaltem Äthylalkohol, schwer in Methylalkohol, fast unlöslich in Äther; löslich in konzentrierten, unlöslich in verd. Säuren.

Methylanilinoessigsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-carboxymethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Dimethylphenylbetains $C_{10}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot N(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Dimethylanilin und Chloressigsäure auf dem Wasserbade (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 326) oder beim Digerieren in Gegenwart von Äther (ZIMMERMANN, *B.* **12**, 2206). Das Chlorid entsteht ferner aus Dimethylanilin und Dichloressigsäure beim Erwärmen im Wasserbade (REITZENSTEIN, *A.* **326**, 327). — Das Chlorid zerfällt bei 100° ziemlich glatt in Dimethylanilin, Methylchlorid und CO_2 (SILBERSTEIN, *B.* **17**, 2661). — Salze: Chlorid $C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl$. Schwach blaugrünstichige Krystalle (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (STUHLMANN, *Z. Kr.* **14**, 162; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 218). F: 194—196°; leicht löslich in Wasser (R.). Reagiert in wäßr. Lösung sauer; gibt

mit $AgNO_3$ einen Niederschlag (R.). — Bromid $C_{10}H_{14}O_2N \cdot Br$. Krystalle. Monoklin prismatisch (St., *Z. Kr.* **14**, 162; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 218). — Pikrat $C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.) (Willstätter, Kahn, *B.* **37**, 416). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl + C_{10}H_{15}O_2N + PtCl_4$. Prismen (aus heißem Alkohol). F: 164° (Zers.) (W., K., *B.* **37**, 1860).

Anhydrid, Dimethylphenylbetain $C_{10}H_{13}O_2N = \overset{C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_2}{\underset{O \text{———} CO}{|\qquad\qquad|}}$. *B.* Beim Behandeln von Methylanilinoessigsäure-chlormethylat oder Methylanilinoessigsäuremethylester-jodmethylat mit Silberoxyd (Willstätter, Kahn, *B.* **37**, 416, 417, Anm. 1). — Luftbeständige durchsichtige Prismen mit $1H_2O$ (aus absol. Alkohol). Verliert sein Krystallwasser nur unvollständig bei längerem Erwärmen im Vakuum auf 105°; F: 123—124°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (W., K., *B.* **37**, 416). — Liefert beim Erhitzen auf 170—175° Methylanilinoessigsäure-methylester (S. 474) (W., K., *B.* **37**, 416).

Methylanilinoessigsäuremethylester-jodmethylat, Dimethyl-[carbomethoxymethyl]-phenyl-ammoniumjodid $C_{11}H_{16}O_2NI = C_6H_5 \cdot NI(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylanilin und Jodessigsäure-methylester (Wedekind, *B.* **35**, 770). Aus Methylanilinoessigsäuremethylester (S. 474) und Methyljodid (Willstätter, Kahn, *B.* **37**, 417). — Gelbliche Kryställchen (aus Wasser). Triklin (Fock, *B.* **35**, 771; vgl. dazu *Groth, Ch. Kr.* **4**, 219). F: 98—99° (Wi., K.). Zersetzt sich bei 104—105° (We.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (Wi., K.). — Zerfällt bei 125—140° unter Bildung von Trimethylphenylammoniumjodid (S. 158) (We., *B.* **35**, 768). Liefert mit Ag_2O das Dimethylphenylbetain (Wi., K.).

Methylanilinoessigsäureäthylester-hydroxymethylat, Dimethyl-[carbäthoxymethyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot N(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Chloressigsäureäthylester und Dimethylanilin im Druckrohr auf 100° (Zimmermann, *B.* **12**, 2206; vgl. Silberstein, *B.* **17**, 2661). Das Jodid entsteht aus Dimethylanilin und Jodessigsäureäthylester bei 48-stdg. Stehen (Wedekind, *A.* **318**, 109). — Das Chlorid zerfällt beim Erhitzen in Methylchlorid und Methylanilinoessigsäure-äthylester, der sich mit konz. Salzsäure zu Methylanilinoessigsäure verseifen läßt (S.). Das Jodid zersetzt sich beim Erhitzen auf 125—130°, zuletzt auf 140° unter Bildung von Trimethylphenylammoniumjodid (We., *B.* **35**, 768, 771). — Salze: Chlorid $C_{12}H_{18}O_2N \cdot Cl$. Nadeln (Z.). — Jodid $C_{12}H_{18}O_2N \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (Fock, *B.* **35**, 770; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 219). Zersetzt sich bei 126—127° (We., *A.* **318**, 109). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{18}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (Z.).

Methylanilinoessigsäureamid-hydroxymethylat, Dimethyl-[aminoformylmethyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Digerieren von Dimethylanilin mit Chloracetamid und Alkohol (Silberstein, *B.* **17**, 2662). Das Jodid entsteht aus Jodacetamid und Dimethylanilin auf dem Wasserbade (v. Braun, *B.* **41**, 2144). — Salze: Chlorid $C_{10}H_{15}ON_2 \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). Zerfällt beim Erhitzen in CH_3Cl und Methylanilinoessigsäureamid (S. 474) (S.). — Jodid $C_{10}H_{15}ON_2 \cdot I$. F: 149° (v. B.). Schwer löslich in Alkohol (v. B.). Erst beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt geringe Zersetzung, weitgehende Dissoziation findet nicht statt (v. B.).

Methylanilinoessigsäurenitril-jodmethylat, Dimethyl-[cyanmethyl]-phenyl-ammoniumjodid $C_{10}H_{13}N_2I = C_6H_5 \cdot NI(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Dimethylanilin + Jodacetonitril bei 2—3-tägigem Stehen unterhalb 10° oder langsamer aus Methylanilinoessigsäurenitril und Methyljodid (v. Braun, *B.* **41**, 2133). — Krystallpulver (aus kaltem Alkohol durch Äther). Schmilzt bei 100° unter Aufschäumen. Nicht hygroskopisch. — Spaltet sich bei 100° unter Bildung von Trimethylphenylammoniumjodid, Jodacetonitril und Methylanilinoessigsäurenitril (S. 474).

Äthylanilinoessigsäure, N-Äthyl-N-phenyl-glycin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Chloressigsäure mit Äthylanilin (Heumann, *B.* **24**, 978; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58276; *Frdl.* **3**, 276). — Öl. — Läßt sich durch Schmelzen mit Ätzkali und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Luft in 1.1'-Diäthyl-indigo überführen (H.; B. A. S. F., D. R. P. 58276). Überführung in N-äthylierte Indigosulfonsäure: B. A. S. F., D. R. P. 68372; *Frdl.* **3**, 280.

Äthylanilinoessigsäure-amid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylanilinoessigsäure-nitril und konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 142559, 156760; *C.* **1903 II**, 81; **1905 I**, 312). — F: 114—115°.

[N-Äthyl-N-phenyl-glycyl]-harnstoff $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylanilin und Chloracetyl-harnstoff (Bd. III, S. 62) (Frerichs, Beckurts, *Ar.* **237**, 334). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°.

Äthylanilinoessigsäure-nitril, Äthyl-cyanmethyl-anilin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man löst Äthylanilin in Formaldehydnatriumdisulfitlösung bei 60—70° und läßt auf das Reaktionsprodukt Kaliumcyanid, in Wasser gelöst, einwirken (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4083). Man behandelt Methylen-bis-äthylanilin (S. 186) mit Natriumdisulfitlösung und läßt auf das Reaktionsprodukt KCN einwirken (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156760; *C.* **1905** I, 312). Aus salzsaurem Aminoacetonitril in Wasser und Äthylanilin in Alkohol auf dem Wasserbade (B. A. S. F., D. R. P. 142559; *C.* **1903** II, 81). — Krystalle. F: 21° (KN.), ca. 24°; Kp_{20}: 183° (B. A. S. F., D. R. P. 142559); Kp_{13}: 150—151° (KN.). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid im Druckrohr im wesentlichen Jodacetonitril und Dimethyläthylphenylammoniumjodid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2138).

Verbindung $C_{20}H_{22}N_4$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylanilinoessigsäure-nitril mit Bromcyan, neben N-Äthyl-4-brom-anilinoessigsäure-nitril (Syst. No. 1670) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Äthylanilinoessigsäure-amidoxim $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Aus Äthylanilinoessigsäure-nitril und Hydroxylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156760; *C.* **1905** I, 312). — F: 72°.

Äthylanilinothioessigsäure-amid $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SH):NH$. *B.* Aus Äthylanilinoessigsäure-nitril und Schwefelammonium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156760; *C.* **1905** I, 312). — Blättchen. F: 140°.

Äthylanilinoessigsäurenitril-jodmethylat, Methyl-[cyanmethyl]-äthyl-phenyl-ammoniumjodid $C_{11}H_{15}N_2I = C_6H_5 \cdot NI(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Methyläthylanilin und Jodacetonitril durch mehrstündige Einw. in der Kälte (v. BRAUN, *B.* **41**, 2137). — Krystallpulver. F: 100°. Löslich in Alkohol. — Erleidet beim Schmelzen eine dreifache Dissoziation in Methyläthylanilin und Jodacetonitril, in Äthylanilinoessigsäure-nitril und CH_3I, sowie in Methylanilinoessigsäure-nitril und C_2H_5I.

Diphenylaminoessigsäure-nitril, Cyanmethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man behandelt die Verbindung $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 186) in wäßr. Lösung mit Cyankalium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158718; *C.* **1905** I, 784). — Dickflüssiges, allmählich erstarrendes Öl.

Formylanilinoessigsäure, N-Phenyl-N-formyl-glycin $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2 Tle. Anilinoessigsäure mit 1 Tl. wasserfreier Ameisensäure 5 Stdn. im Salzbade (VORLÄNDER, MUMME, DE MOUILPIED, *B.* **34**, 1648). Der Äthylester entsteht durch Einw. von Chloressigsäureäthylester auf Natriumformanilid in benzolischer Suspension; man verseift den Ester mit alkoh. Kali (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2592). Man neutralisiert eine wäßr. Lösung von Anilin-N.N-diessigsäure (S. 480) mit Soda und versetzt allmählich mit gepulvertem $KMnO_4$ (V., MU., *B.* **34**, 1647). — Nadeln (aus Wasser), Säulen (aus Äther). F: 123—124° (P., O.), 125° (V., MU., DE MOU.). Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther; leicht löslich in Alkalien (P., O.). — Beständig gegen kaltes alkalisches $KMnO_4$; liefert beim Schmelzen mit Ätzkali geringe Mengen Indigo (V., MU., DE MOU.). — $NaC_9H_8O_3N$. Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol (P., O.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei Formylanilinoessigsäure. — Öl. Kp: 290—295° (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2592).

Acetylanilinoessigsäure, N-Phenyl-N-acetyl-glycin, N-Phenyl-acetursäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Anilin, 1 Tl. Chloressigsäure und 1 Tl. entwässertes Natriumacetat zunächst $^1/_2$ Stde. auf 110—120° und dann 3—4 Stdn. auf 140—150° (HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1797). Aus Anilinoessigsäure und Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2271) beim Erhitzen in Benzol (REBUFFAT, *G.* **17**, 231). Durch Schütteln einer Lösung von 15 g Anilinoessigsäure und 5,5 g Soda in 100 ccm Wasser mit 12,3 g Essigsäureanhydrid (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] **33**, 786). Der Äthylester entsteht aus Natriumacetanilid und Chloressigsäureäthylester in benzolischer Suspension; man verseift den Ester mit alkoh. Kali (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2594). — Blättchen (aus Wasser). F: 190—191° (R.; P., O.), 194° (A. LU., L. LU., BA.), 194—195° (BI., H.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in kaltem Wasser, in Äther, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol (P., O.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,6 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 639). Gibt mit Salpeterschwefelsäure N-Acetyl-4-nitro-anilinoessigsäure (Syst. No. 1671) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 152012; *C.* **1904** II, 70). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ Indoxyl (Syst. No. 3113) (B. A. S. F., D. R. P. 188436; *C.* **1908** I, 75). — $NaC_{10}H_{10}O_3N$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (P., O.). — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Grünes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser (P., O.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (P., O.).

Chloracetylanilinoessigsäure, N-Phenyl-N-chloracetyl-glycin $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man suspendiert Anilinoessigsäure in absol. Äther

und setzt eine äther. Lösung von Chloracetylchlorid hinzu (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 429). Der Methylester entsteht aus Anilinoessigsäure-methylester und Chloracetylchlorid in Chloroform unter Kühlung; man verseift den Ester mit kalter n-Natronlauge (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 266, 267). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol). F: 132—133°; leicht löslich in Alkohol und Benzol (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,4\times10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 639). — Liefert bei 48-stdg. Stehen mit $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak in der Kälte die Verbindung $C_6H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3587) und Glycyl-phenylglycin $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 557) (E. F., GL.); erhitzt man N-Phenyl-N-chloracetyl-glycin 1 Stde. mit wäßr. Ammoniak auf 100°, so entsteht 1-Phenyl-2.5-dioxo-piperazin $C_6H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>NH$ (Syst. No. 3587) (LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3241). Beim Erhitzen mit Anilin auf 140—150° entsteht 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (A.).

Bromacetylanilinoessigsäure, N-Phenyl-N-bromacetyl-glycin $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Bromacetylbromid mit 1 Mol.-Gew. Anilinoessigsäure (HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1803). Der Methylester entsteht aus Anilinoessigsäure-methylester und Bromacetylbromid in Chloroform unter Kühlung; man verseift den Ester mit kalter n-Natronlauge (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 267). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 153° unter Zersetzung (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,4\times10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 640). Liefert beim Stehen mit wäßr. Ammoniak in der Kälte Glycyl-phenylglycin $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 557) und die Verbindung $C_6H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3587) (E. F., GL.). Liefert beim kurzen Erhitzen mit Anilin, Natriumacetat und etwas Wasser auf dem Wasserbad Phenylglycyl-phenylglycin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 557) und 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (H.).

Chloracetylanilinoessigsäure-methylester, N-Phenyl-N-chloracetyl-glycin-methylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel N-Phenyl-N-chloracetyl-glycin. — Zugespitzte oder schief abgeschnittene Prismen (aus hochsiedendem Ligroin). F: 59—60° (korr.); sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther, kaum löslich in kaltem Wasser (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 266).

Bromacetylanilinoessigsäure-methylester, N-Phenyl-N-bromacetyl-glycin-methylester $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel N-Phenyl-N-bromacetyl-glycin. — Blättchen (aus hochsiedendem Ligroin). F: 71° (korr.) (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 267).

Acetylanilinoessigsäure-äthylester, N-Phenyl-N-acetyl-glycin-äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N-acetyl-glycin und Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in der Wärme (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2594). Eine weitere Bildung s. im Artikel N-Phenyl-N-acetyl-glycin (S. 476). — Tafeln. Kp: 298° bis 300°.

N-[α-Brom-propionyl]-anilinoessigsäure, N-Phenyl-N-[α-brom-propionyl]-glycin $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus Anilinoessigsäure-methylester und α-Brom-propionylbromid in Chloroform unter Kühlung; man verseift den Ester mit n-Natronlauge (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 261, 262). — Prismen mit 1 H_2O. F: 79—80° (korr.). Wird im Vakuum über P_2O_5 bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Chloroform und Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak N-Phenyl-N-lactyl-glycin-amid (S. 492).

N-[α-Brom-propionyl]-anilinoessigsäure-methylester, N-Phenyl-N-[α-brom-propionyl]-glycin-methylester $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel N-Phenyl-N-[α-brom-propionyl]-glycin. — Rechteckige Platten (aus Petroläther). F: 78—79° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 261).

N-[α-Brom-isocapronyl]-anilinoessigsäure, N-Phenyl-N-[α-brom-isocapronyl]-glycin $C_{14}H_{18}O_3NBr = C_6H_5\cdot N[CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der — nicht näher untersuchte — Methylester entsteht aus Anilinoessigsäure-methylester und α-Brom-isocapronylbromid in Chloroform unter Kühlen; man verseift den Ester mit n-Natronlauge, die mit wenig Alkohol versetzt ist (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 256). — Fast rechteckige Platten mit 1 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 66° (korr.). Leicht löslich in heißen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Gibt mit kaltem wäßrigem Ammoniak N-Phenyl-N-[α-oxy-isocapronyl]-glycin-amid.

Benzoylanilinoessigsäure, N-Phenyl-N-benzoyl-glycin, N-Phenyl-hippursäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 15 g Anilinoessigsäure mit 22 g Benzoesäureanhydrid in 100 g Benzol (REBUFFAT, *G.* 17, 232). — Amorph. F: 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $Cu(C_{15}H_{12}O_3N)_2$ (bei 100°). Grüner Niederschlag.

N-Phenyl-N-carboxy-glycin $C_9H_9O_4N = C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht beim Schütteln einer mit CO_2 gesättigten Lösung von N-Phenyl-glycin mit Kalkmilch (SIEGFRIED, *B.* 44, 91). — $CaC_9H_7O_4N$ (bei 100°). Krystalle.

N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilinoessigsäure und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda- oder Natriumacetatlösung (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] 35, 123). Der Äthylester entsteht aus Anilinoessigsäureäthylester und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Natriumacetatlösung; man verseift den Äthylester mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge in der Kälte (LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3242). — Schwach gelbes Öl. Siedet nicht unzersetzt; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (A. LU., L. LU., B.). — $NH_4C_{11}H_{12}O_4N$. Nadeln. Schmilzt gegen 175° (korr.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; gibt beim Kochen mit Alkohol NH_3 ab (LEU., M.). — $NaC_{11}H_{12}O_4N$. Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 231°; leicht löslich in Wasser (A. LU., L. LU., B.). — $AgC_{11}H_{12}O_4N$. Krystallpulver (aus heißem Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (A. LU., L. LU., B.).

N-Phenyl-N-anilinothioformyl-glycin, N.N'-Diphenyl-thiohydantoinsäure $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt 1.3-Diphenyl-2-thiohydantoin $SC\!<\!\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot CO\\ N(C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) mit kaltem alkoholischem Kali, verdünnt nach erfolgter Auflösung mit Wasser und fällt mit Salzsäure (ASCHAN, ZILLIACUS, *Öf. Fi.* 29, 167). Wird durch wiederholtes Umfällen (Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure) gereinigt. — Schwach gelbliches Krystallpulver. Geht beim Erwärmen, sowie beim Trocknen über Schwefelsäure, in 1.3-Diphenyl-2-thio-hydantoin über. Ammoniak zersetzt unter Bildung von Phenylsenföl. — Anilinsalz $C_{15}H_{14}O_2N_2S + C_6H_7N$. Schwach gelbe Prismen.

N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin-äthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizierung von N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin mit Alkohol in Gegenwart von H_2SO_4 (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] 35, 125). Eine weitere Bildung s. o. im Artikel N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin. — Dickliche Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Kp_{14}: 177—178° (LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3242), 187° bis 188° (A. LU., L. LU., B.). Unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und Äther (A. LU., L. LU., B.).

N-Phenyl-N-chlorformyl-glycin-äthylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot N(COCl) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in die Benzollösung des Anilinoessigsäureäthylesters (HENTSCHEL, *B.* 31, 509). — Flache wasserhelle Prismen (aus Petroläther + etwas Alkohol). F: 60°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien außer in Petroläther.

N.N'-Diphenyl-ureidoessigsäureäthylester, N-Phenyl-N-anilinoformyl-glycin-äthylester, N.N'-Diphenyl-hydantoinsäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-N-chlorformyl-glycin-äthylester (s. o.) mit Anilin (H., *B.* 31, 509). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 80°. — Wandelt sich schon bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in 1.3-Diphenyl-hydantoin $OC\!<\!\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot CO\\ N(C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) um.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-carbäthoxymethyl-harnstoff, Carbonyl-bis-[phenyl-glycin-äthylester] $C_{21}H_{24}O_5N_2 = OC[N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf geschmolzenen Anilinoessigsäure-äthylester (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121198; *C.* 1901 II, 68). — F: 57°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Säuren (B. A. S. F., D. R. P. 121198). — Läßt sich durch Einw. von schmelzenden Alkalien und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Luft in Indigo überführen (B. A. S. F., D. R. P. 123368; *C.* 1901 II, 752).

N-Phenyl-N-cyan-glycin-äthylester $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanamids (S. 368) und Chloressigsäureäthylester (W. TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* 33, 1386). — F: 49°.

N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycylchlorid $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin und Thionylchlorid (LEUCHS, MANASSE, *B.*

40, 3242). — Öl. — Gibt bei 80—90° das Anhydrid des N-Phenyl-N-carboxy-glycins $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO-O\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) und Äthylchlorid.

[N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycin (der β-Reihe zugehörig; vgl. dazu LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3235; LEUCHS, LA FORGE, *B.* 41, 2586) $C_{11}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem der α-Reihe zugehörigen [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-äthylester (s. u.) und 2 Mol.-Gew. n-Natronlauge beim Erwärmen auf dem Wasserbade (L., M., *B.* 40, 3246). — Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Wasser Silberoxyd und das Silbersalz der Anhydroverbindung $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot C:N\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

[N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycyl-glycin (der β-Reihe zugehörig; vgl. dazu LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3235; LEUCHS, LA FORGE, *B.* 41, 2586). $C_{13}H_{15}O_6N_3 = C_6H_5\cdot N(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem der α-Reihe zugehörigen [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycyl-glycin-äthylester (S. 480) durch kurzes Kochen mit wenig überschüssiger Salzsäure und rasches Abkühlen (L., LA F., *B.* 41, 2591). — Blättchen. — Wandelt sich beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen der wäßr. Lösung oder beim Kochen mit verd. Salzsäure in die Anhydroverbindung
$C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot C:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CO-O\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) um. — $Ag_2C_{13}H_{13}O_6N_3$.

N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin-amid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anilinoessigsäure-amid und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Natriumacetatlösung (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] 35, 124). Aus N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin-äthylester und methylalkoholischem Ammoniak bei 125° (LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3242). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 124°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (A. LU., L. LU., B.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycin, beim Kochen mit verd. Natronlauge N-Phenyl-glycin und 1-Phenyl-hydantoin $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2-CO\\ CO-NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (A. LU., L. LU., B.).

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-äthylester (der α-Reihe zugehörig; vgl. dazu LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3235; LEUCHS, LA FORGE, *B.* 41, 2586). $C_{15}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycylchlorid und überschüssigem Glycinäthylester (L., M., *B.* 40, 3244). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 62—63°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (L., M.). — Gibt mit bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak beim 3-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 100° die Anhydroverbindung $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot C:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2\\ CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 4298), mit gesättigtem absolut-alkoholischem Ammoniak in der Kälte neben dieser Anhydroverbindung das der β-Reihe zugehörige [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-amid (s. u.) (L., M.).

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-äthylester (der β-Reihe zugehörig; vgl. dazu LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3235; LEUCHS, LA FORGE, *B.* 41, 2586). $C_{15}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen des Silbersalzes des der β-Reihe zugehörigen [N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycins (s. o.) mit überschüssigem Äthyljodid in absol. Äther (L., M., *B.* 40, 3249). — Prismen oder Tafeln (aus Ligroin oder Wasser). F: 105—106° (korr. 107°); sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Ligroin und Wasser (L., M.). — Gibt beim Erhitzen auf 220° oder beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure die Verbindung $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot C:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (L., M.).

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-amid (der β-Reihe zugehörig; vgl. dazu LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3235; LEUCHS, LA FORGE, *B.* 41, 2586). $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem der α-Reihe zugehörigen [N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycin-äthylester (s. o.) und alkoh. Ammoniak in der Kälte (L., M., *B.* 40, 3245). — Nadelförmige Krystalle (aus absol. Alkohol + Petroläther). F: 134° bis 135° (korr. 137°); leicht löslich in Alkohol, Aceton, weniger löslich in Essigester, Chloroform, Wasser, Benzol, Äther und Petroläther (L., M.). — Geht beim Erhitzen auf 220° in die Verbindung $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot C:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2\\ CO-O\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) über (L., M.).

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycyl-glycin (der α-Reihe zugehörig; vgl. dazu LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3235; LEUCHS, LA FORGE, *B.* **41**, 2586). $C_{15}H_{19}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycylchlorid (S. 478) und Glycylglycin (L., LA F., *B.* **41**, 2589). Der Äthylester (s. den folgenden Artikel) entsteht aus N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycylchlorid, gelöst in Äther, und Glycylglycin-äthylester, gelöst in Chloroform unter Kühlung; man verseift den Ester mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge (L., LA F.). — Wasserhaltige Nadeln (aus heißem Wasser). Die aus Essigester umkrystallisierte Säure sintert bei 141° und schmilzt bei 145—146°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Essigester, sehr wenig in Benzol und Chloroform.

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycyl-glycin-äthylester (der α-Reihe zugehörig; vgl. L., M., *B.* **40**, 3235; L., LA F., *B.* **41**, 2586). $C_{17}H_{23}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. Schmilzt, aus Benzol umkrystallisiert, bei 135—136°; sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Äther (L., LA F., *B.* **41**, 2589).

[N-Phenyl-N-carbäthoxy-glycyl]-glycyl-glycin-äthylester (der β-Reihe zugehörig; vgl. dazu LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3235; LEUCHS, LA FORGE, *B.* **41**, 2586). $C_{17}H_{23}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 10-stdg. Schütteln des Silbersalzes des der β-Reihe zugehörigen [N-Phenyl-N-carboxy-glycyl]-glycylglycins (S. 479) in absol. Alkohol mit Äthyljodid (L., LA F., *B.* **41**, 2591). — Zähes, fast farbloses Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, fast unlöslich in Wasser und Äther; unlöslich in Na_2CO_3 (L., LA F.). — Gibt beim ½-stdg. Erwärmen mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade die Verbindung $C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C:N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO \cdot O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (L., LA F.).

Anilin-N.N-diessigsäure, Phenyliminodiessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Anilinsalz dieser Säure entsteht neben Anilinoessigsäure beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und Wasser; man trennt die Reaktionsprodukte durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Wasser, wobei sich das Anilinsalz der Anilin-N.N-diessigsäure zuletzt abscheidet (P. J. MEYER, *B.* **14**, 1325). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilinoessigsäure mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Natriumacetat auf 120—130° (HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1798), besser bei schnellem Arbeiten in Gegenwart von 1½ Mol.-Gew. Na_2CO_3 und so viel Wasser, daß sich in der Hitze alles löst, bei 110—120° (BISCHOFF, H., *B.* **23**, 1990). — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 42 g Chloressigsäure und 115 g Krystallsoda in 150 ccm Wasser mit 45 g Anilinoessigsäure bis zur Lösung der letzteren, erhitzt dann 3—4 Stdn. im siedenden Wasserbade und übersättigt die erkaltete Flüssigkeit mit ca. 25 ccm konz. Salzsäure (D: 1,19) (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **34**, 1647). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 150—155° (H.). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Äther (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,73 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 643). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung, nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag (V., MU., *B.* **34**, 1647). — Wird Anilin-N.N-diessigsäure in wäßr. Lösung mit Soda neutralisiert und dann allmählich mit gepulvertem $KMnO_4$ versetzt, so entsteht Formylanilinoessigsäure (S. 476) (V., MU., *B.* **34**, 1647; vgl. V., *B.* **34**, 1641). Spaltet beim Kochen der wäßr. Lösung CO_2 ab (H.). Addiert 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff (V., *B.* **34**, 1641). — $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Anilin-N.N-diessigsäure in Aceton (V., MU., *B.* **34**, 1647). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{10}H_{11}O_4N$. Nadeln (aus absol. Alkohol), die sich bei 150—151° unter Bildung von Phenyliminodiessigsäure-monoanilid (S. 556) zersetzen (H.).

Dimethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin-N.N-diessigsäure und Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 439). — Farbloses Öl. Kp_{18}: 210—211° (DE M.). — Liefert mit Oxalsäure-dialkylester und Natriummethylat 1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (Syst. No. 3369); bei Verwendung von Natriumäthylat entsteht der entsprechende Diäthylester (DE M.; vgl. dazu JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33** [1911], 745).

Monoäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Diäthylester durch Kochen mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 440). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 121—122°. Kp_{17}: ca. 230—240°.

Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und Bromessigsäure-äthylester durch 8-stdg. Erhitzen auf 165—170° in geringer Menge, neben Anilinoessigsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2309). Aus Anilin-N.N-diessigsäure beim Kochen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 439). — Öl. Kp_{15}:

195—200° (B.); Kp_{17}: 197—198° (DE M.). — Liefert mit Oxalsäuredialkylester und Natriummethylat 1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (Syst. No. 3369); mit Natriumäthylat entsteht der entsprechende Diäthylester (DE M.; vgl. dazu JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33** [1911], 745).

Diamid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Bromacetamid (4,14 g) und Anilin (2,79 g) durch Erwärmen auf 70°, Kühlen nach Beginn der Reaktion und wieder kurzes Erwärmen bis 100° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2311). Aus dem Diäthylester (s. o.) in alkoh. Lösung und überschüssigem konz. Ammoniak in der Kälte (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 446). — Wärzchen (aus siedendem Wasser). F: 225° (B.), 238° (DE M.). Schwer löslich in Äther, Alkohol und Chloroform (B.), unlöslich in kaltem Wasser (DE M.). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entsteht eine tief blutrote Färbung (B.).

Glykolsäure-anilid $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glykolid $H_2C<^{O\cdot CO}_{CO\cdot O}>CH_2$ (Syst. No. 2759) oder auch aus Glykolsäure beim Erwärmen mit Anilin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 49). Aus Polyglykolid $(C_2H_2O_2)_x$ (Syst. No. 2759) und Anilin bei 130° (NORTON, TSCHERNIAK, *C. r.* **86**, 1334; *Bl.* [2] **30**, 104). — Krystallisiert nach N., TSCH. aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° und in dicken monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 92°; B., W. erhielten *nur* monokline Prismen (DOSS, *Z. Kr.* **21**, 104; vgl. HAUSHOFER, *Z. Kr.* **7**, 270; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 243) vom Schmelzpunkt 96—97°. Glykolsäureanilid löst sich in 1 Tl. Wasser bei 100° und in 17,5 Tln. Wasser bei 20°, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (N., TSCH.). — Liefert mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 bei mehrtägiger Einw. ohne Lösungsmittel die Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ (s. u.), in Chloroform- oder Benzollösung Phosphoryl-tris-glykolsäureanilid (S. 483); dieses entsteht auch bei der Einw. von $POCl_3$ auf Glykolsäureanilid, sowie neben Chloracetanilid bei Einw. von 2 Mol.-Gew. PCl_5 in $POCl_3$ (B., W.). Erwärmt man Glykolsäureanilid mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 in Benzollösung und macht dann mit Sodalösung schwach alkalisch, so wird Oxanilid erhalten (B., W.).

Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ [1]. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Glykolsäureanilid (s. o.) und 2 Mol.-Gew. fein gepulvertem PCl_5 unter Kühlung; man läßt einige Tage stehen, destilliert im Vakuum bei höchstens 50° und wäscht den Rückstand mit Aceton (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 50). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 209—212°; schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin sowie in kaltem Alkohol und Aceton; schwer löslich in Alkalien und Säuren. — Mit verd. Sodalösung in Alkohol entsteht die Verbindung $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$ (s. u.). Liefert mit Zink + Eisessig die Verbindung $C_{16}H_{15}N_2Cl$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{15}N_2Cl_2$ [1]. Das Mol.-Gew. ist in siedendem Aceton bestimmt (B., W., *A.* **279**, 52). — *B.* Beim Eintröpfeln von verd. Sodalösung in die heiße alkoholische Lösung der Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ (B., W.). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 133—134°. Leicht löslich, außer in kaltem Wasser und Ligroin. — Wird durch Mineralsäuren und durch Eisessig intensiv gelb gefärbt.

Verbindung $C_{16}H_{15}N_2Cl$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eisessig (B., W., *A.* **279**, 53). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172°.

Methoxyessigsäure-anilid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Methoxyessigsäure (Bd. III, S. 232) mit Phenylisocyanat auf 130° oder mit Anilin auf 150° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 357). — Nadeln (aus Petroläther). F: 58°. Kp_{40}: 185—188°. Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Äthoxyessigsäure-anilid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog derjenigen des Methoxyessigsäure-anilids (L., *Bl.* [3] **17**, 358). — Gelbes Öl. Kp_{35}: 185°.

Phenoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 161) mit Anilin auf 150° (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] **20**, 280) oder mit Phenylisocyanat auf 50—110° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 359). Beim Kochen des Phenoxyessigsäure-phenylesters (Bd. VI, S. 163) mit Anilin (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 968). Aus Chloressigsäure-anilid (S. 243) oder Bromessigsäureanilid und Natriumphenolat in Toluol (BISCHOFF, PESSIS, *B.* **34**, 1838). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser), Prismen (aus Ligroin). F: 101,5° (B., P.), 99° (F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (F.), löslich in Äther, CS_2, schwer löslich in kaltem Ligroin, Eisessig (B., P.).

---

[1]) Nach einer Privatmitteilung von v. BRAUN dürfte die Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ die Formel $\begin{array}{l} H_2C-C(:N\cdot C_6H_5) \\ ClC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!CCl \end{array}\!>\!N\cdot C_6H_5 + HCl$ haben und die Verbindung $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$ die Base dieses Salzes sein.

4-Nitro-phenoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen der 4-Nitro-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 234) mit Anilin unter Rückfluß (KYM, *J. pr.* [2] **55**, 115). — Blaßgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 170—171°. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

o-Kresoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und 1 Mol.-Gew. o-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 356) bei 150—160° (FORTE, *G.* **22** II, 545). — Schuppen (aus Alkohol). F: 110°.

m-Kresoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und 1 Mol.-Gew. m-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 379) bei 150—160° (F., *G.* **22** II, 545). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

p-Kresoxyessigsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und 1 Mol.-Gew. p-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 398) bei 150—160° (F., *G.* **22** II, 545). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°.

4-tert.-Butyl-phenoxyessigsäure-anilid $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus 2 g [4-tert.-Butyl-phenoxy]-essigsäure (Bd. VI, S. 524) und 1 g Anilin (BRADLEY, KNIFFEN, *Am.* **19**, 73). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 97°.

Thymoxyessigsäure-anilid $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymoxyessigsäure (Bd. VI, S. 538) und Phenylisocyanat bei 90° oder Anilin bei 150° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 360). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81°. Löslich in Äther, leicht löslich in warmem Alkohol.

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure-anilid $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. *B.* Aus [1-Nitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure (Bd. VI, S. 654) und Anilin bei 150° (SPITZER, *B.* **34**, 3196). — Gelbe Nadeln (aus Anilin). F: 139°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Anilin.

[1.x.x-Trinitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure-anilid $C_{18}H_{12}O_8N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_4(NO_2)_3$. *B.* Beim Erhitzen von [1.x.x-Trinitro-naphthyl-(2)]-oxyessigsäurechlorid (Bd. VI, S. 657) mit Anilin (SPITZER, *B.* **34**, 3199). — Gelbe Blättchen und Nadeln (aus Anilin). F: 232—233° (Zers.). Löslich in Anilin, wenig löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform.

2-Oxy-phenoxyessigsäure-anilid, Brenzcatechin-O-essigsäureanilid $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von brenzcatechin-O-essigsaurem Anilin (S. 121) über 125° (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 357). Durch Versetzen der äther. Lösung der Verbindung $C_6H_4\left<\begin{matrix}O\cdot CO\\ O\cdot CH_2\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 2742) mit Anilin (L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Kp: 250°. Löslich in Alkohol, heißem Benzol und Anilin, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther. — Färbt sich mit $FeCl_3$ nicht.

2-Acetoxy-phenoxyessigsäure-anilid, Brenzcatechinacetat-O-essigsäureanilid $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Brenzcatechin-O-essigsäureanilid durch Erwärmen mit Acetylchlorid (L., *J. pr.* [2] **61**, 357). — Nädelchen (aus Benzol). F: 105°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

2-Benzoyloxy-phenoxyessigsäure-anilid, Brenzcatechinbenzoat-O-essigsäureanilid $C_{21}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Brenzcatechin-O-essigsäureanilid und Benzoylchlorid in Sodalösung (L., *J. pr.* [2] **61**, 358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin.

Brenzcatechin-O.O-diessigsäure-dianilid, Brenzcatechindiglykolsäure-dianilid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Brenzcatechin-O.O-diessigsäure (Bd. VI, S. 779) und Anilin bei 180° (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1224). — Nadeln (aus Benzol). F: 196°.

[x.x-Dinitro-2-oxy-phenoxy]-essigsäure-anilid, [x.x-Dinitro-brenzcatechin]-O-essigsäure-anilid $C_{14}H_{11}O_7N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung von Brenzcatechin-O-essigsäureanilid (s. o.) (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 365). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 199°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol, Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin. — Durch siedende Natronlauge wird Anilin abgespalten.

3-Oxy-phenoxyessigsäure-anilid, Resorcin-O-essigsäureanilid $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Resorcin-O-essigsäure (Bd. VI, S. 817) und Anilin bei 180° (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1225). — F: 125°.

Resorcin-O.O-diessigsäure-dianilid, Resorcindiglykolsäure-dianilid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Resorcin-O.O-diessigsäure (Bd. VI, S. 817) und Anilin bei 190° (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* **77**, 1226; BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2792). — Prismen

(aus Benzol), Nadeln (aus Eisessig). F: 169° (C., L.), 179—180° (B., F.). Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin (B., F.).

4-Oxy-phenoxyessigsäure-anilid, Hydrochinon-O-essigsäureanilid $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Prismen (aus Benzol). F: 101° (CARTER, LAWRENCE, *Soc.* 77, 1226).

Hydrochinon-O.O-diessigsäure-dianilid, Hydrochinondiglykolsäure-dianilid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_4$. Nadeln (aus Benzol). F: 210° (C., L., *Soc.* 77, 1227).

2-Methoxy-4-allyl-phenoxyessigsäure-anilid, Eugenolglykolsäure-anilid $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Eugenolglykolsäure (Bd. VI, S. 966) und Phenylisocyanat (bei 100°) (LAMBLING, *Bl.* [3] 17, 361). Aus Eugenolglykolsäure beim Kochen mit Anilin (L.; CLAUSER, *M.* **22**, 131). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 54° (LAMBLING), 58° (CLAUSER).

Acetoxyessigsäure-anilid, Acetylglykolsäure-anilid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylglykolsäurechlorid (Bd. III, S. 240) und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* **37**, 3975). — Nadeln (aus Wasser). F: 89—90°; leicht löslich in Alkoholen, Chloroform, schwerer in Benzol, Äther, Wasser (A., B.). — Physiologische Wirkung: DRESER, *B.* **37**, 3977.

O-Carbanilsäurederivat des Glykolsäureanilids $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 15 g Glykolsäure mit 37 g Phenylisocyanat auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (LAMBLING, *Bl.* [3] **29**, 122). Durch Einw. von Phenylisocyanat auf das Carbanilsäurederivat der Glykolsäure (S. 340) (L.). Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Glykolsäure-anilid (S. 481) (L.). — Nadeln (aus Wasser). F: 145—147°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in heißem Benzol, weniger in Äther und Chloroform, sehr wenig in Petroläther. — Spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anilin und die Verbindung $C_6H_5 \cdot N\!\!<\!\!\begin{array}{l}CO \cdot O\\ CO \cdot CH_2\end{array}$ (Syst. No. 4298).

[Carboxy-methoxy]-essigsäure-anilid, Diglykolsäure-monoanilid, Diglykolanilsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diglykolsäureanhydrid $O\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH_2 \cdot CO\\ CH_2 \cdot CO\end{array}\!\!>\!\!O$ (Syst. No. 2759), gelöst in Äther, und Anilin (ANSCHÜTZ, *A.* **259**, 190). — Krystalle. F: 118°.

Diglykolsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln des Vierfachen der berechneten Menge Anilin in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte äther. Lösung von Diglykolsäuredichlorid (Bd. III, S. 240) (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 67). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 152°.

Phosphoryl-tris-glykolsäureanilid $C_{24}H_{24}O_7N_3P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)_3PO$. *B.* Entsteht neben Chloracetanilid aus 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-anilid (S. 481), 2 Mol.-Gew. PCl_5 und wenig $POCl_3$ (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 57). Bei 12-stdg. Stehen eines mit $CHCl_3$ übergossenen Gemenges von 1 Mol.-Gew. Glykolsäureanilid und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (B., W.). Bei allmählichem Eintragen von 2 Mol.-Gew. PCl_5 in 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-anilid, gelöst in Benzol (B., W.). Aus Glykolsäureanilid und $POCl_3$ (B., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin.

N-Phenyl-glykolsäureamidin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3939) beim Erwärmen mit $20^0/_0$iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (DIMROTH, *A.* **364**, 208). Beim Kochen von 5-Phenylimino-1.2.3-triazolin (Syst. No. 3872) mit verd. Schwefelsäure; die Reaktion geht rascher bei Verwendung des 1-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolins (Syst. No. 3872) (D., *A.* **364**, 217). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 130°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, leicht löslich in Säuren. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Gibt beim Kochen mit verd. Alkalien Glykolsäureanilid.

Mercaptoessigsäure-anilid, Thioglykolsäure-anilid $C_8H_9ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Aus [Carbaminyl-thioglykolsäure]-anilid (S. 485) durch Kochen mit Wasser in einer Atmosphäre von H_2S (RIZZO, *G.* **29** I, 360). Aus [Carbaminyl-thioglykolsäure]-anilid durch Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder durch Behandeln mit Alkalien, am besten mit warmem wäßrigem Ammoniak (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 174, 177). — Nädelchen (aus Wasser). F: 106—107° (R.), 111—112° (B., F.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin (R.). Wird vom Luftsauerstoff in alkal. Lösung, von $FeCl_3$ in alkoh. Lösung oder von ammoniakalischer $CuSO_4$-Lösung leicht zu Dithiodiglykolsäure-dianilid (S. 486) oxydiert (B., F.). — CuC_8H_8ONS. Gelbbraunes amorphes

Pulver. In indifferenten Mitteln unlöslich (B., F.). — $ClHg\cdot C_8H_8ONS$. Gelblichweißes mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in den üblichen Solvenzien (B., F., HARTWIG, *J. pr.* [2] **74**, 30). — $Hg(C_8H_8ONS)_2$. Krystallblättchen (aus Eisessig). Fast unlöslich in den üblichen Solvenzien; zersetzt sich beim Erhitzen (B., F., H.).

Methylmercaptoessigsäure-anilid, S-Methyl-thioglykolsäure-anilid $C_9H_{11}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus [Carbaminyl-thioglykolsäure]-anilid (S. 485) und CH_3I in Gegenwart von methylalkoholischem Natriummethylat oder wäßr. Natronlauge (RIZZO, *G.* **26** I, 363). Aus Thioglykolsäure-anilid (S. 483) mit CH_3I in Gegenwart von methylalkoholischem Natriummethylat (RIZZO, *G.* **28** I, 363) oder wäßr. Lauge (R.; BECKURTS, FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] **74**, 26). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser), F: 74° (B., F., H.); Nadeln (aus Äther + Ligroin), F: 80° und Schüppchen, F: 76° (R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin (R.); unlöslich in Wasser (B., F., H.).

Äthylmercaptoessigsäure-anilid, S-Äthyl-thioglykolsäure-anilid $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. B. Aus Thioglykolsäure-anilid (S. 483), C_2H_5I und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (B., F., *J. pr.* [2] **66**, 186). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 61°. In kaltem Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

Propylmercaptoessigsäure-anilid, S-Propyl-thioglykolsäure-anilid $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Thioglykolsäure-anilid (S. 483) in alkoh. Kalilauge mit Propylbromid auf dem Wasserbade (B., F., H., *J. pr.* [2] **74**, 26). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 57°.

Isopropylmercaptoessigsäure-anilid, S-Isopropyl-thioglykolsäure-anilid $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. B. Entsteht analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln. F: 67° (B., F., H., *J. pr.* [2] **74**, 27).

Phenylsulfonessigsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von benzolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 6) auf Chloracetanilid (S. 243) in warmer alkoholischer Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 592). — Nadeln. F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Gibt beim Kochen mit 10%igem alkoholischem Kali Anilin, Methylphenylsulfon (Bd. VI, S. 297) und K_2CO_3.

p-Tolylsulfonessigsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Entsteht analog dem Phenylsulfonessigsäure-anilid (s. o.) (GROTHE, *Ar.* **238**, 593). — Nadeln. F: 168°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali Anilin, Methyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 417) und K_2CO_3.

Benzylmercaptoessigsäure-anilid, S-Benzyl-thioglykolsäure-anilid $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Thioglykolsäure-anilid (S. 483) mit Benzylchlorid und alkoh. Kali auf dem Wasserbade (BECKURTS, FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] **74**, 28). — Nadeln. F: 73,5°. Leicht löslich in Alkohol.

S.S'-Äthylen-bis-[thioglykolsäure-anilid] $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thioglykolsäure-anilid (S. 483) mit Äthylenbromid und alkoh. Kali auf dem Wasserbad (B., F., H., *J. pr.* [2] **74**, 27). — Nadeln. F: 158°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

S.S'-Propylen-bis-[thioglykolsäure-anilid] $C_{19}H_{22}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Entsteht analog der vorangehenden Verbindung (B., F., H., *J. pr.* [2] **74**, 27). — Nadeln. F: 154—155°.

S.S'-Isopropyliden-bis-[thioglykolsäure-anilid] $C_{19}H_{22}O_2N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S)_2C(CH_3)_2$. B. Aus Thioglykolsäure-anilid, Aceton und Chlorwasserstoff (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 187). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

S.S'-Benzal-bis-[thioglykolsäure-anilid] $C_{23}H_{22}O_2N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S)_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Thioglykolsäure-anilid auf dem Wasserbade (B., F., HARTWIG, *J. pr.* [2] **74**, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

Acetylmercaptoessigsäure-anilid, Acetylthioglykolsäure-anilid $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-anilid (S. 485) und Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 139). Aus Chloracetanilid (S. 243) und thioessigsaurem Natrium in Alkohol (W., J.). — Prismen (aus Alkohol). F: 97—98°.

[Carbomethoxy-mercaptoessigsäure]-anilid, [Carbomethoxy-thioglykolsäure]-anilid $C_{10}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von Thioglykolsäure-anilid (S. 483) in alkoh. Kalilauge mit Chlorameisensäuremethylester (BECKURTS, FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] **74**, 28). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[Carbäthoxy-mercaptoessigsäure]-anilid, [Carbäthoxy-thioglykolsäure]-anilid $C_{11}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-anilid (S. 483),

Chlorameisensäureäthylester und alkoh. Kali (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-anilid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-anilid $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. RIZZO, *G.* **26** I, 356. 358. — *B.* Äquimolekulare Mengen Anilin (gelöst in absol. Alkohol), Chloressigsäure und Rhodanammonium werden auf dem Wasserbade erwärmt (JÄGER, *J. pr.* [2] **16**, 18). Aus Anilin, Chloressigsäure und Rhodankalium in Wasser (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 181). Aus Anilin und Rhodanessigsäure (Bd. III, S. 251) in Äther (KLASON, *B.* **14**, 732). Aus rhodanessigsaurem Kalium und Anilinhydrochlorid (B., F., *J. pr.* [2] **66**, 173). Aus Rhodanessigsäure-anilid (s. u.) durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure (B., F., *J. pr.* [2] **66**, 181). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 147° (B., F.), 148—152° (J.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem; schwer löslich in Äther (J.). Essigsäureanhydrid, Chlor und Brom sind ohne Wirkung (J.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser und H_2S in Cyansäure und Thioglykolsäureanilid (R.); ebenso durch Alkalien (vgl. auch LIEBERMANN, *A.* **207**, 129), Ammoniak, Aminbasen oder durch bloßes Erhitzen (im letzteren Falle polymerisiert sich die Cyansäure zu Cyanursäure) (B., F.). Beim Kochen mit Wasser an der Luft entsteht Dithiodiglykolsäure-dianilid (S. 486) (R.), infolge von intermediärer Bildung des Thioglykolsäureanilids (B., F.). Wird durch 20%ige Schwefelsäure in Ammoniak, CO_2, Thioglykolsäure, Anilin und wenig Senfölessigsäure $\begin{matrix}OC—NH\\ H_2C——S\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 4298) zersetzt (R., *G.* **26** I, 358). Bildet mit Anilin N.N'-Diphenyl-harnstoff (S. 352) (R., *G.* **26** I, 364).

Rhodanessigsäure-anilid $C_9H_8ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. auch WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 286. — *B.* Durch kurzes Kochen einer alkoh. Lösung von KCNS mit Chloracetanilid (S. 243) (GROTHE, *Ar.* **236**, 610; BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 178; WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 138). — Farblose Nadeln (aus Alkohol mit Wasser), Platten (aus Alkohol). Schmilzt bei 86° (G.), 86—87° (B., F.); schnell erhitzt bei 94° (WH., J.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (G.). — Lagert sich bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt in das labile Phenylpseudothiohydantoin $C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{matrix}C(:NH)\cdot S\\ CO——CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) um, welches bei längerem Erhitzen auf 100° oder kürzerem Erhitzen auf 165° unter teilweiser Zersetzung in das stabile Phenylpseudothiohydantoin $C_6H_5\cdot N:C\!<\!\begin{matrix}NH\cdot CO\\ S—CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) übergeht (WH., J.). Geht bei längerem Erhitzen seiner alkoh. Lösung in stabiles Phenylpseudothiohydantoin über (G. FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **238**, 615). Bei Einw. von kaltem Alkali bildet sich N-Phenyl-pseudothiohydantoinsäure (S. 411) (WH., J.). Liefert mit rauchender Salzsäure [Carbaminyl-thioglykolsäure]-anilid (s. o.) (B., F., *J. pr.* [2] **66**, 178). Mit Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) in Benzol entsteht Acetylthioglykolsäure-anilid (S. 484) (WH., J.).

[Thiocarbomethoxy-thioglykolsäure]-anilid, Methylxanthogenessigsäure-anilid $C_{10}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloracetanilid (S. 243) und methylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 208) in siedender alkoholischer Lösung (H. FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 82). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°. Löslich in Äther und Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

[Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure]-anilid, Äthylxanthogenessigsäure-anilid $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetanilid (S. 243) und äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in siedender alkoholischer Lösung (H. F., R., *Ar.* **244**, 82). — Farblose Nadeln. F: 98—99°. Löslich in Äther, Essigester, Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Propylxanthogenessigsäure-anilid $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloracetanilid (S. 243) und propylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 211) in siedender alkoholischer Lösung (H. F., R., *Ar.* **244**, 82). — Blättchen. F: 86—87°.

[Aminothioformyl-mercaptoessigsäure]-anilid, [Thiocarbaminyl-thioglykolsäure]-anilid $C_9H_{10}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-anilid (s. o.) und Thioessigsäure beim Erhitzen in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 140). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 162° (geringe Zers.). Löst sich in Alkali unter Bildung von Alkalirhodanid und Thioglykolsäure-anilid (S. 483).

Thiodiglykolsäure-monoanilid $C_{10}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiodiglykolsäureanhydrid $S\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2759) und Anilin in $CHCl_3$ (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 70). — Krystalle (aus Wasser). F: 103°. Leicht löslich in $CHCl_3$.

Thiodiglykolsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus Thiodiglykolsäure-dichlorid (Bd. *III*, S. 257), gelöst in absol. Äther, und dem Vierfachen der berechneten Menge Anilin bei Kühlung mit Eis und Kochsalz (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 71). Aus Chloracetanilid (S. 243) und Kaliumhydrosulfid (GROTHE, *Ar.* **238**, 601) bezw. Ammoniumhydrosulfid oder Ammoniumthiocarbamat oder Monothiourethan (Bd. III, S. 137) (RIZZO, *G.* **28** I, 361, 367, 368). Aus Thioglykolsäure-anilid (S. 483), Chloracetanilid (S. 243) und der berechneten Menge $^1/_2$n-Kalilauge (BECKURTS, G. FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (R.), 166—167° (BE., G. F.), 168° (A., BI.), 169° (GR.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol (GR.). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Sulfondiessigsäure-dianilid (s. u.) (GR.).

Sulfondiessigsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_4N_2S = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von Thiodiglykolsäure-dianilid (s. o.) mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 605). — Blättchen. F: 225° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

Dithiodiglykolsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus [Carbaminyl-thioglykolsäure]-anilid (S. 485) durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von Luft (RIZZO, *G.* **28** I, 361), oder Lösen in wäßr. Ammoniak und Versetzen mit H_2O_2 (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 106). Aus Thioglykolsäure-anilid (S. 483) durch Oxydation, am besten mit $FeCl_3$ (BECKURTS, G. FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161° (R.; B., F.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser (R.). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Thioglykolsäure-anilid, Thiooxanilid (S. 289) und Thiooxanilsäure (S. 288) neben anderen Produkten (F., W.).

S-Nitroso-thioglykolsäure-anilid $C_8H_8O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot NO$. *B.* Man fügt zur alkoh. Lösung von Thioglykolsäure-anilid (S. 483) wäßr. Kaliumnitritlösung und versetzt allmählich mit verd. Salzsäure (BECKURTS, FRERICHS, HARTWIG, *J. pr.* [2] **74**, 29). — Rote Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich allmählich, besonders beim Erwärmen, unter Entwicklung von Stickoxyd, wobei schließlich Dithiodiglykolsäuredianilid zurückbleibt.

Selenglykolsäure-anilid $C_8H_9ONSe = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SeH$. *B.* Das Cuproderivat entsteht durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Aminoformylselenglykolsäure-anilids mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung und Behandeln des graugelben Niederschlages mit Äther (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 202). — Cuproderivat CuC_8H_8ONSe. Braunes Pulver.

[Aminoformyl-selenglykolsäure]-anilid, [Carbaminyl-selenglykolsäure]-anilid $C_9H_{10}O_2N_2Se = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Selencyanessigsäure-anilid (s. u.) mit rauchender Salzsäure (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 200). — Nicht völlig rein erhalten. Blätterige Krystalle. F: 118—119°. — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Abspaltung von Cyansäure in Selenglykolsäure-anilid (s. o.) und sofort durch Oxydation weiter in Diselendiglykolsäure-dianilid (s. u.) über. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt auf Zusatz einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung ein Gemisch aus Diselendiglykolsäure-dianilid und dem Cuprosalz des Selenglykolsäure-anilids aus.

Selencyanessigsäure-anilid $C_9H_8ON_2Se = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus Chloracetanilid (S. 243) und Selencyankalium (Bd. III, S. 225) in alkoh. Lösung (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 199). — Farblose Blättchen. F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure [Carbaminyl-selenglykolsäure]-anilid. Liefert beim Kochen mit wäßr. Ammoniak oder beim Erhitzen mit Anilin unter Abspaltung von Dicyan Diselendiglykolsäure-dianilid (s. u.).

Selendiglykolsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2Se = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2Se$. *B.* Aus Chloracetanilid (S. 243) und K_2Se in Alkohol (G. FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 119). Aus Diselendiglykolsäure-dianilid (s. u.) beim Kochen mit 25%iger Natronlauge, neben Selenooxanilid (S. 290) (F., W.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 198°.

Diselendiglykolsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2Se_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se—]_2$. *B.* Durch Umkrystallisieren des [Carbaminyl-selenglykolsäure]-anilids (s. o.) aus Alkohol (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 201). Durch Kochen des Selencyanessigsäure-anilids (s. o.) und wäßr. Ammoniak oder Erhitzen desselben mit Anilin (H. F.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (H. F.). — Gibt beim Kochen mit 25%iger Natronlauge Selendiglykolsäure-dianilid (s. o.), daneben Selenooxanilid (S. 290) (G. FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 119).

Phenoxyessigsäure-methylanilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlor- oder Bromessigsäure-methylanilid (S. 246) und Natriumphenolat durch 6-stdg. Kochen in Toluol (BISCHOFF, PESSIS, *B.* **34**, 2125). — Tafeln (aus Alkohol + Wasser). F: 94°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Ligroin.

2-Oxy-phenoxyessigsäure-methylanilid, Brenzcatechin-O-essigsäure-methylanilid $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_4<^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CO}$ (Syst. No. 2742) und Methylanilin in Äther (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 360). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 95°. Löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelblau.

Phenylsulfonessigsäure-methylanilid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Chloressigsäure-methylanilid (S. 246) mit benzolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 6) in alkoh. Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 598). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, schwer in Äther.

p-Tolylsulfonessigsäure-methylanilid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Chloressigsäure-methylanilid mit p-toluolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 11) in Alkohol (G., *Ar.* **238**, 598). — Säulen. F: 112°.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-methylanilid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-methylanilid $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-methylanilid (s. u.) durch rauchende Salzsäure (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 181). Aus Chloressigsäure, Methylanilin und Rhodankalium in siedendem Alkohol (B., F.). — Glänzende Blättchen. F: 147°. In Alkohol löslich, in Wasser unlöslich.

Rhodanessigsäure-methylanilid $C_{10}H_{10}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 286, 297. — *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure-methylanilid (S. 246) und Rhodankalium in Alkohol (GROTHE, *Ar.* **238**, 613; BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 180). — Säulen (aus Alkohol) (G.). F: 79° (B., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (G.). — Spaltet beim Erhitzen mit Alkalien Blausäure ab (B., F.). Liefert mit rauchender Salzsäure Carbaminylthioglykolsäure-methylanilid (B., F.). Liefert beim Erhitzen mit Thiobenzoesäure (Bd. IX, S. 419) in Benzol [Benzaminothioformyl-mercaptoessigsäure]-methylanilid (s. u.) (WH., M.).

Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure-methylanilid, Äthylxanthogenessigsäure-methylanilid $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäure-methylanilid (S. 246) und äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in siedender alkoholischer Lösung (H. FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Essigester, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

[Benzaminothioformyl-mercaptoessigsäure]-methylanilid, [Benzoylthiocarbaminyl-thioglykolsäure]-methylanilid $C_{17}H_{16}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Rhodanessigsäure-methylanilid (s. o.) und Thiobenzoesäure (Bd. IX, S. 419) in Benzol (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 297). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152°.

Thiodiglykolsäure-bis-methylanilid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2]_2S$. *B.* Aus Chloressigsäure-methylanilid (S. 246) und alkoh. KSH-Lösung auf dem Wasserbad (GROTHE, *Ar.* **238**, 603). — Säulen (aus sehr verd. Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser.

Sulfondiessigsäure-bis-methylanilid $C_{18}H_{20}O_4N_2S = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von Thiodiglykolsäure-bis-methylanilid (s. o.) mit essigsaurer $KMnO_4$-Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 607). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 152°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

Selenglykolsäure-methylanilid $C_9H_{11}ONSe = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot SeH$. *B.* Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung des [Carbaminyl-selenglykolsäure]-methylanilids (s. u.) mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung fällt ein Gemisch von Diselendiglykolsäure-bis-methylanilid (S. 488) und Cupro-selenglykolsäure-methylanilid aus; dieses Gemisch wird in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mittels $CaCl_2$ getrocknet, wodurch das Cupro-selenglykolsäure-methylanilid wieder gefällt wird (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 217). — Cuproderivat $CuC_9H_{10}ONSe$. Braunes Pulver. Nur frisch gefällt in wasserhaltigem Äther löslich.

[Aminoformyl-selenglykolsäure]-methylanilid, [Carbaminyl-selenglykolsäure]-methylanilid $C_{10}H_{12}O_2N_2Se = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Auflösen von 3 g Selencyanessigsäure-methylanilid (S. 488) in 10 ccm rauchender Salzsäure in gelinder Wärme und Verdünnen der Lösung mit dem doppelten Vol. Wasser (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 216). — Blättchen. F: 123° (Zers.). Löslich in Alkohol. — Die alkoh. Lösung entwickelt beim Erwärmen Cyansäure unter Bildung von Diselendiglykolsäure-bis-methylanilid (S. 488). Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung fällt ein Gemisch von Diselenglykolsäure-bis-methylanilid und Cupro-selenglykolsäure-methylanilid (s. o.) aus.

Selencyanessigsäure-methylanilid $C_{10}H_{10}ON_2Se = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-methylanilid (S. 246) und Selencyankalium in alkoh. Lösung (H. Frerichs, *Ar.* **241**, 216). — Farblose Blättchen. F: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther.

Diselendiglykolsäure-bis-methylanilid $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se—]_2$. *B.* Aus [Carbaminyl-selenglykolsäure]-methylanilid und ammoniakalischer $CuSO_4$-Lösung (s. S. 487 unter Selenglykolsäure-methylanilid) (H. Frerichs, *Ar.* **241**, 217). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther.

[Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure]-diphenylamid, Äthylxanthogenessigsäure-diphenylamid $C_{17}H_{17}O_2NS_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäure-diphenylamid und äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in siedender alkoh. Lösung (H. Frerichs, Rentschler, *Ar.* **244**, 85). — Blättchen (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

Selencyanessigsäure-diphenylamid $C_{15}H_{12}ON_2Se = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-diphenylamid (S. 248) und Selencyannatrium in alkoh. Lösung (H. Frerichs, *Ar.* **241**, 221). — Fast farblose, nadelförmige Blättchen (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther und Eisessig.

Diselendiglykolsäure-bis-diphenylamid $C_{28}H_{24}O_2N_2Se_2 = [(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se—]_2$. *B.* Durch Versetzen einer Eisessiglösung des Selencyanessigsäurediphenylamids mit rauchender Salzsäure und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol (H. Frerichs, *Ar.* **241**, 221). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

N-Phenyl-N-glykoloyl-glycin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-N-chloracetyl-glycin (S. 476) mit konz. Sodalösung (Abenius, *J. pr.* [2] **40**, 499). — Tafeln (aus alkoholhaltigem Benzol). F: 127—128°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Geht bei 160° in die Verbindung $C_6H_5 \cdot N<\substack{CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO}>O$ (Syst. No. 4298) über. — $Ca(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 7H_2O$. Lange Prismen.

Amid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung der Verbindung $C_6H_5 \cdot N<\substack{CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO}>O$ (Syst. No. 4298) (Abenius, *J. pr.* [2] **40**, 501). — Glänzende Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und Oxypropionsäuren, Oxybuttersäuren und weiteren Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$.

α-Anilino-propionsäure, N-Phenyl-alanin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2 g α-Anilino-isobernsteinsäure-dimethylester mit 10 ccm 20%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (Conrad, Reinbach, *B.* **35**, 515). Der Äthylester der α-Anilino-propionsäure (s. u.) entsteht beim Erhitzen von 5 Tln. Anilin mit 4 Tln. α-Brom-propionsäure-äthylester auf dem Wasserbade; er wird mit wäßr. Kalilauge verseift (Nastvogel, *B.* **22**, 1793; **23**, 2010). α-Anilino-propionsäure entsteht aus ihrem Amid durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure (Tiemann, Stephan, *B.* **15**, 2036). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 163° (v. Miller, Plöchl, Eckstein, *B.* **25**, 2033), 162° (Tie., St.), 157° (Co., Rei.). Sublimiert unzersetzt (Tie., St.). Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (Tie., St.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,2 \times 10^{-5}$ (Walden, *Ph. Ch.* **10**, 647). Aus der Lösung der Säure in heißer konz. Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz in Prismen aus; es wird schon durch Wasser zersetzt (Tie., St.). Schwermetallsalze erzeugen in der verdünnt-ammoniakalischen Lösung der Säure weiße Niederschläge (Tie., St.). Das Barium- und Calciumsalz scheidet sich beim Verdunsten der wäßr. Lösungen krystallinisch aus (Tie., St.). Beim Erhitzen von α-Anilino-propionsäure mit Essigsäureanhydrid auf 180° entstehen α-Acetylanilino-propionsäure (S. 490) und 2.5-Dioxo-3.6-dimethyl-1.4-diphenyl-piperazin (Syst. No. 3587), letzterse in verschiedenen Formen (Na., *B.* **22**, 1794; **23**, 2011, 2016, 2019, 2021).

α-Anilino-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{757}: 272° (korr.); $D_{15}^{19,5}$: 1,060 (Nastvogel, *B.* **22**, 1793).

α-Anilino-propionsäure-amid $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 g α-Brom-propionsäure-amid mit 0,6 g Anilin auf etwa 75—80° (Bischoff,

B. **30**, 2312). Man läßt die Lösung des Nitrils (s. u.) in konz. Schwefelsäure einige Zeit in der Kälte stehen, versetzt dann mit Wasser und neutralisiert mit NH_3 (TIEMANN, STEPHAN, *B.* **15**, 2035). — Tafeln (aus Alkohol). F: 144° (B.), 140—141° (T., St.), 140° (v. MILLER, PLÖCHL, ECKSTEIN, *B.* **25**, 2033). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (T., St.). — Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge unter Bildung von Ammoniak und Anilin gespalten (T., St.). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure zu α-Anilino-propionsäure verseift (T., St.).

α-Anilino-propionsäure-benzalamid, Benzaldehyd-[N-phenyl-alanyl]-imid $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder KCN auf α-Anilino-propionsäure-nitril (s. u.) und Benzaldehyd neben α-Oxy-β-anilino-α-benzalamino-buttersäure (S. 539) (v. MILLER, PLÖCHL, HAMBURGER, *B.* **31**, 2716). Aus Äthyliden-anilin (S. 188) in Alkohol, Benzaldehyd und KCN in sehr wenig Wasser bei Wasserbadtemperatur, ebenfalls neben α-Oxy-β-anilino-α-benzalamino-buttersäure (v. M., P., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

α-Anilino-propionsäure-ureid, [N-Phenyl-alanyl]-harnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2 g α-Brompropionyl-harnstoff mit 2 g Anilin und 20 ccm Alkohol am Rückflußkühler (FRERICHS, HOLLMANN, *Ar.* **243**, 686). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 160° in 5-Methyl-1-phenyl-hydantoin $OC\langle{NH \text{——} CO \atop N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3}$ (Syst. No. 3587) über.

α-Anilino-propionsäure-nitril, [α-Cyan-äthyl]-anilin $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Man versetzt Acetaldehydcyanhydrin in wäßr. Lösung mit der äquivalenten Menge Anilin und erhitzt zur Beendigung der Reaktion im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad (TIEMANN, STEPHAN, *B.* **15**, 2034). Beim Versetzen einer äther. Lösung von Anilin und konz. Blausäure mit der berechneten Menge Acetaldehyd (v. MILLER, PLÖCHL, ECKSTEIN, *B.* **25**, 2032). Durch Anlagerung von Blausäure an Äthyliden-anilin (S. 188) (v. MI., PL., ECK., *B.* **25**, 2032). Bei der Einw. von Blausäure auf Äthyliden-dianilin (S. 187) (EIBNER, *B.* **30**, 1448). Beim Erwärmen von Acetaldehyd mit Natriumdisulfit, Anilin und Cyankalium in wäßr. Lösung (BUCHERER, D. R. P. 157910; *C.* **1905** I, 477; *Frdl.* **7**, 779). Aus α-Amino-propionitril und Anilin bei Wasserbadtemperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 142559; *C.* **1903** II, 81; *Frdl.* **7**, 252). — Blättchen (aus verd. Alkohol, Äther oder Benzol). F: 92° (TIE., St.; v. MI., PL., ECK.). Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (TIE., St.). Löst sich in konz. Salzsäure und wird aus dieser Lösung schon durch Wasser gefällt (TIE., St.). Zerfällt beim Erhitzen in salzsaurer Lösung unter Bildung von Blausäure und salzsaurem Anilin (TIE., St.). Liefert mit konz. Schwefelsäure α-Anilino-propionsäure-amid (S. 488) (TIE., St.; v. MI., PL., ECK.).

β-Chlor-α-anilino-propionsäure-nitril, [β-Chlor-α-cyan-äthyl]-anilin $C_9H_9N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CN$. *B.* Durch Zusatz von Chloracetaldehyd zu einer mit Blausäure versetzten ätherischen Anilinlösung (EIBNER, *A.* **302**, 356). — Quadratische, an den Ecken abgestumpfte Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 83—84°. — Zersetzt sich, über den Schmelzpunkt erhitzt, unter HCN-Abspaltung.

α-Methylanilino-propionsäure, N-Methyl-N-phenyl-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3019). — Zähes braunes Öl.

Äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 60,5 g Dimethylanilin und 45,25 g α-Brom-propionsäure-äthylester im Ölbad auf 162,5° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3017). Aus 5,35 g Methylanilin mit 4,5 g α-Brom-propionsäure-äthylester beim 4-stdg. Erhitzen auf 100° (B., *B.* **30**, 3175). — Fast farbloses Öl. Siedet bei 260—265°.

Amid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von α-Methylanilino-propionsäure-nitril (s. u.) mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung (SACHS, KRAFT, *B.* **36**, 760). — Vierkantige Nadeln. F: 47,5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, heißem Wasser, sowie in verd. Säuren. Beim längeren Kochen mit Wasser wird Methylanilin, beim Erhitzen mit Kalilauge NH_3 abgespalten.

Nitril, Methyl-[α-cyan-äthyl]-anilin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Methylanilin und Acetaldehydcyanhydrin in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (SACHS, KRAFT, *B.* **36**, 758; vgl. v. BRAUN, *B.* **41**, 2110). — Kp: 212° (teilweise Zers.); Kp_{20}: 147° (S., K.); Kp_{10}: 139—140° (v. B., *B.* **41**, 2110). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, sowie in Säuren (S., K.). Färbt sich in kalter konzentrierter schwefelsaurer Lösung durch $K_2Cr_2O_7$ intensiv rot; gibt beim Kochen mit Chloranil in alkoh. Lösung Blaufärbung; färbt sich an der Luft gelb bis gelbbraun (S., K.). — Beim Erwärmen mit CH_3I auf dem Wasserbade entsteht Trimethylphenylammoniumjodid (v. B., *B.* **41**, 2130).

α-Äthylanilino-propionsäure-äthylester, N-Äthyl-N-phenyl-alanin-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 24,2 g Äthylanilin und 18,1 g α-Brom-propionsäure-äthylester 4 Stdn. auf 100° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3178). — Hellgelbliches Öl. Kp_{771}: 268—270°.

α-Diphenylamino-propionsäure-äthylester, N.N-Diphenyl-alanin-äthylester $C_{17}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 135,2 g Diphenylamin und 72,4 g α-Brom-propionsäure-äthylester bei 6-stdg. Erhitzen auf 195—200° (BISCHOFF, *B.* **31**, 2679). — Dickflüssiges, stark fluorescierendes Öl. Kp_{20}: 217°.

α-Formylanilino-propionsäure, N-Phenyl-N-formyl-alanin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei 12—15-stdg. Erhitzen von α-Brom-propionsäure-äthylester mit Natriumformanilid in Benzol auf dem Wasserbade; er wird durch alkoh. Kali verseift (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2597). — Prismen (aus Äther). Löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther. — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

α-Acetylanilino-propionsäure, N-Phenyl-N-acetyl-alanin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben drei 2.5-Dioxo-3.6-dimethyl-1.4-diphenyl-piperazinen (Syst. No. 3587), wenn man 30 g α-Anilino-propionsäure mit 21 g Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf 160—180° erhitzt, die gebildete Essigsäure im CO_2-Strom bei 140° abdestilliert, wieder 2 Stdn. auf 180° erhitzt und nochmals im CO_2-Strom destilliert; nachdem man noch $^1/_2$ Stde. auf 180° erhitzt hat, gießt man in etwa 4-faches Volumen Wasser und übersättigt mit NH_3, wobei hauptsächlich α-Acetylanilino-propionsäure in Lösung geht (NASTVOGEL, *B.* **23**, 2011, 2012). Der Äthylester entsteht beim Erwärmen von Natriumacetanilid in Benzol mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf dem Wasserbade; er wird durch alkoh. Natronlauge verseift (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2598). — Prismen (aus heißem Wasser), Blättchen (aus Benzol). F: 143° (NA.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und CS_2, sonst leicht löslich (NA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,25\times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 648). — $NaC_{11}H_{12}O_3N + 3H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (P., O.).

Äthylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbes Öl. Kp: 294—298° (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2598).

Milchsäure-anilid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei 6—7-stdg. Erhitzen von Anilin mit Milchsäure auf dem Sandbade im offenen Gefäß oder mit Milchsäureäthylester im Druckrohr auf 150—160° (LEIPEN, *M.* **9**, 48). Beim Erhitzen von Lactid (Syst. No. 2759) mit Anilin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 73). — Platten (aus Wasser). Monoklin prismatisch (DOSS, *Z. Kr.* **21**, 105; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 252). F: 58°; unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (LEI.). — Läßt man auf Milchsäureanilid, in viel Phosphoroxychlorid gelöst, die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid unter Vermeidung von Temperaturerhöhung einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man als Hauptprodukt Phosphoryl-tris-milchsäureanilid (S. 491) (BI., WA.). Beim Erwärmen von Milchsäureanilid mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{18}O_2N_2Cl_2$ [Nadeln (aus Benzol durch Ligroin); F: 79—82°], die beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Brenztraubensäureanilid (S. 516) zerfällt (BI., WA.). Kocht man schließlich Milchsäureanilid in Benzollösung mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid, so resultiert α-Chlor-propionsäure-anilid (BI., WA.). Milchsäureanilid liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetanilid (BI., WA.).

α-Äthoxy-propionsäure-anilid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben den beiden 2.5-Dioxo-3.6-dimethyl-1.4-diphenyl-piperazinen vom Schmelzpunkt 183,5° und 172—173° (Syst. No. 3587) beim Kochen von α-Brom-propionsäure-anilid mit alkoh. Kali (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2301; TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2920). — Nadeln (aus Ligroin). F: 62—63°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin (B., H.).

α-Phenoxy-propionsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-Phenoxy-propionsäure mit Anilin auf 150° (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 362). Beim Erhitzen von α-Phenoxy-propionsäure mit Phenylisocyanat auf 120° (LA., *Bl.* [3] **17**, 361). Aus α-Phenoxy-propionylchlorid und Anilin in Benzol zuerst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **34**, 1840). Aus α-Brom-propionsäure-anilid und Natriumphenolat in Toluol beim Kochen (BI., *B.* **34**, 1839). — Tafeln (aus Ligroin). F: 117° (LA.), 118,5—119°; Kp_{14}: 211—212° (Bad 255°) (BI.). Leicht löslich in Alkohol, warmem Äther und CS_2, schwer in Eisessig (BI.).

α-Acetoxy-propionsäure-anilid, Acetylmilchsäure-anilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Acetoxy-propionsäure-chlorid und Anilin in Äther

(ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* **37**, 3974). — Nadeln (aus siedendem Wasser oder siedendem stark verdünntem Alkohol). F: 121—122°; leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (A., B.). Physiologische Wirkung: DRESER, *B.* **37**, 3977.

α-**Benzoyloxy-propionsäure-anilid, Benzoylmilchsäure-anilid** $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus *α*-Benzoyloxy-propionsäure und Anilin (LAMBLING, *Bl.* [3] **17**, 362). Aus *α*-Benzoyloxy-propionsäure und Phenylisocyanat bei 120—125° (L.). — Farblose Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 153°.

O-Carbanilsäurederivat des Milchsäureanilids $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenylisocyanat und Milchsäureanilid bei Wasserbadtemperatur (LAMBLING, *Bl.* [3] **29**, 125). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Milchsäure oder das Carbanilsäurederivat der Milchsäure (S. **340**) (L.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—156°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, Äther und Benzol, leichter in Chloroform, leicht löslich in heißem Alkohol. — Spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anilin und die Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH-O \\ CO-N \end{matrix} \rangle C_6H_5$ (Syst. No. 4298).

Phosphoryl-tris-milchsäureanilid $C_{27}H_{30}O_7N_3P = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O]_3PO$. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. PCl_5 in eine Lösung von 5 g Milchsäureanilid in 45 g $POCl_3$ unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 81). — Tafeln (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in heißem absol. Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr wenig in Wasser, Ligroin, Äther, Aceton, Benzol und CS_2.

β.β.β-**Trichlor-milchsäure-anilid** $C_9H_8O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Entsteht neben Trichloracetanilid aus Trichlormilchsäure-tetrachloräthylidenester $\begin{matrix} Cl_3C \cdot CH \cdot O \\ CO \cdot O \end{matrix} \rangle CCl \cdot CCl_3$ (Syst. No. 2738) und Anilin (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* **253**, 129). — Sechsseitige Prismen (aus Chloroform). F: 164—165° (Zers.). Schwer löslich in Äther.

α-**Mercapto-propionsäure-anilid, Thiomilchsäure-anilid** $C_9H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(SH) \cdot CH_3$. *B.* Aus [Carbaminyl-thiomilchsäure]-anilid (S. 492) durch Erhitzen mit 10%/igem Ammoniak und Fällen mit verd. Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 190). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 91° (BE., FR.). — $CuC_9H_{10}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(SCu) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kupfersulfatlösung auf die ammoniakalische Lösung von Thiomilchsäure-anilid (BE., FR.). Grüngelbes, nach dem Trocknen grünlich-braunes, amorphes Pulver. — $Hg(C_9H_{10}ONS)_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot S]_2Hg$. *B.* Bei der Einw. von $HgCl_2$ auf überschüssiges Thiomilchsäureanilid (BE., FR., HARTWIG, *J. pr.* [2] **74**, 35). Krystalle (aus viel Eisessig). Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Fast unlöslich in fast allen Lösungsmitteln. — $HgC_9H_{10}ONClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot HgCl) \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiomilchsäure-anilid durch überschüssiges $HgCl_2$ (BE., FR., HA.). Mikrokrystallinisches Pulver. F: 110—120° (Zers.). Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

α-**Methylmercapto-propionsäure-anilid, S-Methyl-thiomilchsäure-anilid** $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von 1,8 g Thiomilchsäure-anilid in alkoh. Kalilauge mit etwas überschüssigem Methyljodid im Einschmelzrohr im Wasserbade (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 31). — Farblose Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 126°.

α-**Äthylmercapto-propionsäure-anilid, S-Äthyl-thiomilchsäure-anilid** $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiomilchsäure-anilid, Äthyljodid und alkoh. Kali beim Erhitzen am Rückflußkühler (BE., FR., *J. pr.* [2] **66**, 191). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-**Propylmercapto-propionsäure-anilid, S-Propyl-thiomilchsäure-anilid** $C_{12}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiomilchsäure-anilid, Propylbromid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 32). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

α-**Isopropylmercapto-propionsäure-anilid, S-Isopropyl-thiomilchsäure-anilid** $C_{12}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[S \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_3$. *B.* Entsteht analog der vorhergehenden Verbindung. — Farblose Nadeln. F: 84° (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 32).

α-**Benzylmercapto-propionsäure-anilid, S-Benzyl-thiomilchsäure-anilid** $C_{16}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiomilchsäure-anilid, Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 34). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119,5°.

S.S'-Äthylen-bis-[thiomilchsäure-anilid] $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Thiomilchsäure-anilid, Äthylenbromid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 32). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 172—174°.

S.S'-Propylen-bis-[thiomilchsäure-anilid] $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiomilchsäure-anilid, Propylenbromid und alkoh. Kalilauge beim Erhitzen am Rückflußkühler (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 33). — Schwach gelbliches, zähes Öl.

S.S'-Benzal-bis-[thiomilchsäure-anilid] $C_{25}H_{26}O_2N_2S_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot S]_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Thiomilchsäure-anilid mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 34). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 187°.

α-[Carbomethoxy-mercapto]-propionsäure-anilid, [Carbomethoxy-thiomilchsäure]-anilid $C_{11}H_{13}O_3NS$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(S\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiomilchsäure-anilid, Chlorameisensäure-methylester und alkoh. Kalilauge beim Erwärmen (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 33). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

α-[Aminoformyl-mercapto]-propionsäure-anilid, [Carbaminyl-thiomilchsäure]-anilid $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(S\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure, Anilin und Kaliumrhodanid in Alkohol auf dem Wasserbade (BE., FR., *J. pr.* [2] **66**, 189). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit 10%igem Ammoniak Thiomilchsäure-anilid (S. 491).

Dithiodilactylsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Aus Thiomilchsäure-anilid in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ (BE., FR., *J. pr.* [2] **66**, 190). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°.

Milchsäure-methylanilid $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure, Milchsäureäthylester, Lactylmilchsäure oder Lactid (Syst. No. 2759) mit Methylanilin auf 180° (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 70250; *Frdl.* **3**, 912; BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 94). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 95—96° (B., W.). Leicht löslich in kaltem CS_2, in der Hitze in Benzol, Wasser, Alkohol, Chloroform und Ligroin, sehr wenig in kaltem Ligroin (B., W.).

α-Phenoxy-propionsäure-methylanilid $C_{16}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5 g α-Brom-propionsäure-methylanilid und 2,4 g Natriumphenolat bei 6—7-stdg. Kochen in Toluol (BISCHOFF, *B.* **34**, 2126). — Tafeln (aus Ligroin). F: 57,5°. Kp_{18}: 206°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroin, Eisessig, löslich in Alkohol, Äther und CS_2.

Milchsäure-äthylanilid $C_{11}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Lactid (Syst. No. 2759) mit Äthylanilin auf 170—180° (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 70250; *Frdl.* **3**, 912). — Prismen (aus Wasser). F: 83,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin.

α-Phenoxy-propionsäure-äthylanilid $C_{17}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-äthylanilid und Natriumphenolat beim Kochen in Xylol neben Acrylsäure-äthylanilid (BISCHOFF, *B.* **34**, 2131). — Prismen (aus Ligroin). F: 47,5°. Kp_{17}: 224—225°. Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien, weniger leicht in Ligroin.

α-Phenoxy-propionsäure-diphenylamid $C_{21}H_{19}O_2N$ = $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumphenolat und α-Brom-propionsäure-diphenylamid in siedendem Benzol, Toluol, Xylol oder auch in alkoh. Lösung (BISCHOFF, DENISSENKO, *B.* **34**, 2139). — Prismen (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und CS_2, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Eisessig.

N-Phenyl-N-lactyl-glycin $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-N-[α-brom-propionyl]-glycin (S. 477) beim Stehen mit Natronlauge (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 264). — Gelbes Öl. — $NH_4C_{11}H_{12}O_4N$. Prismen oder Platten (aus heißem Alkohol oder aus Wasser durch Aceton). Schmilzt gegen 159° (korr.) unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser, heißem Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr wenig löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol.

Amid $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-N-[α-brom-propionyl]-glycin (S. 477) durch methylalkoholisches Ammoniak zuerst unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 263). — Prismen (aus einem Aceton-Benzol-Gemisch). F: 125° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

β-Anilino-propionsäure, N-Phenyl-β-alanin $C_9H_{11}O_2N$=$C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Beim Erhitzen von Anilin mit β-Jod-propionsäure und Wasser am Rückflußkühler (BISCHOFF,

MINTZ, *B.* **25**, 2351). — Blättchen (aus Chloroform durch Ligroin). F: 59—60°; leicht löslich, außer in Ligroin (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,9 \times 10^{-6}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 649).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 100 g β-Jod-propionsäure-äthylester und 82 g Anilin bei 80° (HARRIES, LOTH, *B.* **29**, 514; DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 441). — Öl. Kp_{18}: 175° (H., L.; DE M.).

Anilin-N-essigsäure-N-[β-propionsäure], N-Phenyl-glycin-N-[β-propionsäure] $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von Anilin-N-essigsäure-N-[β-propionsäureäthylester] oder von Anilin-N-essigsäureäthylester-N-[β-propionsäure] mit verd. Alkali bei 80° (DE M., *Soc.* **87**, 442). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 137°. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung.

Anilin-N-essigsäureäthylester-N-[β-propionsäure] $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g β-Jod-propionsäure und 18 g N-Phenyl-glycin-äthylester beim $2^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 90° (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 441). — Gelbliches Öl.

Anilin-N-essigsäure-N-[β-propionsäureäthylester] $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 8 g β-Anilino-propionsäure-äthylester und 2 g Chloressigsäure bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (DE M., *Soc.* **87**, 441). — Prismen (aus verd. Methylalkohol). *F:* 60—61°.

Anilin-N-essigsäureäthylester-N-[β-propionsäureäthylester] $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilin-N-essigsäure-N-[β-propionsäureäthylester] oder Anilin-N-essigsäureäthylester-N-[β-propionsäure] durch Kochen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (DE M., *Soc.* **87**, 442). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 210—211°.

α-Anilino-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer äther. Anilinlösung mit α-Brom-buttersäure (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **20**, 203). Der Äthylester (s. u.) entsteht durch Erhitzen von Anilin und α-Brom-buttersäureäthylester; er läßt sich zur Säure verseifen (NASTVOGEL, *B.* **22**, 1795; BISCHOFF, *B.* **30**, 2305, 2306). Das Nitril entsteht beim Versetzen einer Lösung von Anilin in Äther mit Blausäure und dann mit Propionaldehyd; man führt es mit konz. Schwefelsäure in das Amid (s. u.) über und verseift dieses durch Eindampfen mit konz. Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SENDER, *B.* **25**, 2035). Das Amid entsteht auch beim Erhitzen von α-Brom-buttersäure-amid mit Anilin auf 130° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2313). — Strahlige Körner. F: 139—140° (N.), 140—141° (v. M., P., S.). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,1 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 653). — Reduziert Silbersalze und Mercuronitrat in der Wärme (D.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170—205° α-Acetylanilino-buttersäure und 2.5-Dioxo-3.6-diäthyl-1.4-diphenyl-piperazin (Syst. No. 3587), letzteres in verschiedenen Formen (N., *B.* **22**, 1795; *B.* **23**, 2014, 2024). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (D.).

α-Anilino-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-buttersäure. — Farblose Krystalle. F: 26° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2307). Kp_{754}: 278°; D_{15}^{15}: 1,045 (NASTVOGEL, *B.* **22**, 1794).

α-Anilino-buttersäure-amid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-buttersäure. — Irisierende Schuppen (aus Alkohol); Blättchen (aus Wasser). F: 123° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2313), 122—123° (v. MILLER, PLÖCHL, SENDER, *B.* **25**, 2036). Löslich in Äther, Benzol und heißem Wasser (v. M., P., S.).

α-Anilino-buttersäure-nitril, [α-Cyan-propyl]-anilin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-buttersäure. — Nädelchen (aus 9 Tln. Petroläther + 1 Tl. Benzol). F: 39°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (v. M., PL., S., *B.* **25**, 2035).

α-Methylanilino-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 21,4 g Methylanilin mit 19,5 g α-Brom-buttersäure-äthylester 4 Stdn. auf 100° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3174). — Öl. Siedet zwischen 270—275°.

α-Äthylanilino-buttersäure-äthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 24,2 g Äthylanilin und 19,5 g α-Brom-buttersäure-äthylester beim 4-stdg. Erhitzen auf 120° (B., *B.* **30**, 3179). — Öl. Kp_{751}: 273—276°.

α-Acetylanilino-buttersäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.5-Dioxo-3.6-diäthyl-1.4-diphenyl-piperazin (Syst. No. 3587) beim Erhitzen von α-Anilino-buttersäure mit Essigsäureanhydrid auf 170—205° (NASTVOGEL, *B.* **22**, 1795; **23**, 2014, 2024). Beim kurzen Erwärmen von α-Anilino-buttersäure mit Acetylchlorid auf

dem Wasserbade (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2315). — Prismen (aus Benzol). F: 118°; schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser, leicht in Chloroform, heißem Wasser und heißem Benzol (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,09 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 653).

α-Oxy-buttersäure-anilid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Oxy-buttersäure mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 180° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 104). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 90°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Benzol und heißem Wasser, sehr wenig in CS_2 und Ligroin.

α-Phenoxy-buttersäure-anilid $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3 g α-Brom-buttersäure-anilid und 1,4 g Natriumphenolat in Xylol beim 5½—6-stdg. Kochen (BISCHOFF, *B.* **34**, 1840). — Nädelchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 93—94°. Im Vakuum unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

O-Carbanilsäurederivat des α-Oxy-buttersäure-anilids $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit α-Oxy-buttersäure auf dem Wasserbade (LAMBLING, *Bl.* [3] **29**, 126). — Prismen (aus Alkohol-Petroläther). F: 153—154°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther. — Spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anilin und die Verbindung $C_6H_5 \cdot N \langle \begin{matrix} CO \cdot O \\ CO \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

α-Mercapto-buttersäure-anilid $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(SH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-[Aminoformyl-mercapto]-buttersäure-anilid (s. u.) in Alkohol durch Erhitzen mit 10%igem Ammoniak und Fällen mit verd. Salzsäure in einer CO_2-Atmosphäre (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 191). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 95°. — $CuC_{10}H_{12}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(SCu) \cdot C_2H_5$. Amorphe, gelbbraune, unlösliche Masse (BE., FR.). — $Hg(C_{10}H_{12}ONS)_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S]_2Hg$. Krystallpulver (aus viel Eisessig) (BE., FR., HARTWIG, *J. pr.* [2] 74, 38). — $HgC_{10}H_{12}ONClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot HgCl) \cdot C_2H_5$. Krystallpulver (BE., FR., HA.).

α-Methylmercapto-buttersäure-anilid $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-anilid mit CH_3I und alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr im Wasserbade (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 35). — Farblose Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 111—112°.

α-Äthylmercapto-buttersäure-anilid $C_{12}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-anilid mit Äthyljodid und alkoh. Kali auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (BE., FR., *J. pr.* [2] **66**, 192). — Nadeln. F: 68°.

α-Isopropylmercapto-buttersäure-anilid $C_{13}H_{19}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[S \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-anilid und Isopropylbromid mit alkoh. Kalilauge (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 35). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87—88°.

α-Benzylmercapto-buttersäure-anilid $C_{17}H_{19}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-anilid, Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 37). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°.

S.S'-Äthylen-bis-[α-mercapto-buttersäure-anilid] $C_{22}H_{28}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-anilid und Äthylenbromid in alkoh. Kalilauge (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 36). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

S.S'-Propylen-bis-[α-mercapto-buttersäure-anilid] $C_{23}H_{30}O_2N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-anilid, Propylenbromid und alkoh. Kali (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 36). — Öl, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

S.S'-Benzal-bis-[α-mercapto-buttersäure-anilid] $C_{27}H_{30}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S]_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim längeren Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-anilid und Benzaldehyd (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 37). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148°.

α-[Carbomethoxy-mercapto]-buttersäure-anilid $C_{12}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-anilid und Chlorameisensäuremethylester mit alkoh. Kalilauge (BE., FR., HA., *J. pr.* [2] **74**, 36). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°.

α-[Aminoformyl-mercapto]-buttersäure-anilid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(S \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilin, α-Brom-buttersäure und Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (BE., FR., *J. pr.* [2] **66**, 191). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α.α'-Dithio-dibuttersäure-dianilid $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S-]_2$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-anilid durch $FeCl_3$ in alkoh. Lösung oder durch $CuSO_4$ in ammoniakalischer Lösung (Be., Fr., *J. pr.* [2] **66**, 192). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°.

α-Phenoxy-buttersäure-methylanilid $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6,25 g α-Phenoxy-buttersäure-chlorid und 6,74 g Methylanilin in Benzol (Bischoff, *B.* **34**, 2128). — Zähflüssiges Öl. Kp_{60}: 245—248°.

α-Phenoxy-buttersäure-diphenylamid $C_{22}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6,25 g α-Phenoxy-buttersäure-chlorid und 10,64 g Diphenylamin in Benzol (Bischoff, *B.* **34**, 2140). — Blättchen (aus Ligroin). F: 67°.

β-Anilino-buttersäure (?) $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben β-Anilino-buttersäure-anilid (S. 558) und anderen Produkten beim Erhitzen von β-Chlor-buttersäure-äthylester mit 3—4 Mol.-Gew. Anilin am Rückflußkühler (Balbiano, *B.* **13**, 312; *G.* **10**, 140). — Nadeln. F: 127—128°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther.

$Ba(C_{10}H_{12}O_2N)_2$ (bei 100°). Schuppen. Löslich in Wasser.

Oxalsaures Salz $C_{10}H_{13}O_2N + C_2H_2O_4$. Warzen. F: 137—139°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$.

γ-Anilino-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Nur in Form von Salzen bekannt; das Bariumsalz entsteht aus γ-Anilino-buttersäure-lactam $C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix}CO-CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3179) durch Erhitzen mit Barytwasser im Druckrohr (Anschütz, Beavis, *A.* **295**, 41). — $AgC_{10}H_{12}O_2N$. Weißer flockiger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. *B.* Aus dem Silbersalz der γ-Anilino-buttersäure in trocknem Äther durch Einw. von H_2S und Behandeln des äther. Filtrats mit trocknem Chlorwasserstoff. F: 135,5—136,5°.

γ-Anilino-buttersäure-nitril, [γ-Cyan-propyl]-anilin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 10 g γ-Chlor-buttersäure-nitril mit 30 g Anilin auf dem Wasserbade erhält man das salzsaure Salz (Blank, *B.* **25**, 3042). — Ist nur in Form von Salzen bekannt. — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 191° (Zers.).

α oder β-Anilino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 184—185° $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben der bei 142° schmelzenden β oder α-Anilino-isobuttersäure beim Verseifen des Estergemisches, welches durch Erhitzen von α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit Anilin auf etwa 160° entsteht (Bischoff, Mintz, *B.* **25**, 2327). Durch gelindes Erwärmen des bei 137° schmelzenden α oder β-Anilino-isobuttersäure-amids mit Salzsäure (Tiemann, *B.* **15**, 2042). Bei 24-stdg. Erhitzen von 40 g α-Anilino-isobuttersäure-nitril mit 250 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (Bucherer, Grolée, *B.* **39**, 990). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 184—185° (T.; Bi., M.; Bu., G.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T.), löslich in Aceton, Benzol und CS_2, fast unlöslich in Ligroin (Bi., M.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,0 \times 10^{-6}$ (Walden, *Ph. Ch.* **10**, 658). — Zerfällt bei der Destillation in Anilin und die Verbindung $C_{14}H_{17}O_3N$ (s. u.) (Bi., M.). Gibt mit pulverisiertem Natriumalkoholat und festem KOH bei 270—320° die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}NH-CH_2\\ CO-CH \cdot CH_3\end{matrix}$ oder $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3183) (Bu., G.).

Verbindung $C_{14}H_{17}O_3N$. *B.* Entsteht neben Anilin bei der Destillation der α oder β-Anilino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 184—185° (Bischoff, Mintz, *B.* **25**, 2332). — F: 120°. Elektrisches Leitvermögen: Walden, *Ph. Ch.* **10**, 663. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, CS_2 und Ligroin, leicht in Aceton, Chloroform und Benzol. Unlöslich in kalter Natronlauge, löslich in heißer.

β oder α-Anilino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 142° $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben der bei 184—185° schmelzenden α oder β-Anilino-isobuttersäure beim Verseifen des Estergemisches, das beim Erhitzen von Anilin mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester auf etwa 160° entsteht (Bischoff, Mintz, *B.* **25**, 2327, 2333). — Prismen (aus Chloroform). F: 142° (Zers.); unlöslich in Ligroin, schwer löslich in CS_2 und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, sonst leicht löslich (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,6 \times 10^{-5}$ (Walden, *Ph.*

Ch. **10**, 658). — Zerfällt bei der Destillation in ein Öl der Zusammensetzung $C_9H_{13}N$ (Kp_{772}: 215—218° [korr.]) und CO_2 (B., M.).

α oder β-**Anilino-isobuttersäure-amid** $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. MULDER, *R.* **26**, 181. — *B.* Durch Behandeln von α-Anilino-isobuttersäure-nitril (s. u.) mit konz. Schwefelsäure in der Kälte (TIEMANN, *B.* **15**, 2042). Aus Anilin und α-Brom-isobutyramid bei 170° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2314). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 136° (B.); 137° (T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser (T.), heißem Ligroin, kaltem Chloroform und Aceton (B.); leicht löslich in Säuren (T.). Geht durch mehrstündiges gelindes Erhitzen mit Salzsäure in die bei 184° bis 185° schmelzende α oder β-Anilino-isobuttersäure über (T.).

α-**Anilino-isobuttersäure-nitril, [α-Cyan-isopropyl]-anilin** $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. MULDER, *R.* **26**, 181. — *B.* Aus Acetoncyanhydrin und Anilin in äther. Lösung durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 100° (TIEMANN, *B.* **15**, 2040) oder beim Schütteln in der Kälte (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 990). Beim Hinzufügen von Anilin zu einem Gemisch von Aceton und Blausäure (MULDER, *R.* **26**, 181). Aus salzsaurem Anilin, Cyankalium und Aceton in Äther oder besser Ligroin (BUCHERER, D. R. P. 157710; *C.* **1905** I, 415; BU., GR.). — Prismen (aus wäßr. Alkohol), Nadeln (aus Petroläther). F: 93—94° (T.; BU., GR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (T.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung Anilin und Isopropylanilin (MU.). Wird von kalter Schwefelsäure in das bei 137° schmelzende α oder β-Anilino-isobuttersäure-amid (s. o.) übergeführt (T.). Beim 24-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade wird die bei 184—185° schmelzende α oder β-Anilino-isobuttersäure gebildet (BU., GR.).

α oder β-**Acetylanilino-isobuttersäure** $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 184—185° schmelzenden α oder β-Anilino-isobuttersäure beim Übergießen mit Acetylchlorid (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2330). — Blättchen (aus Benzol). F: 174°; fast unlöslich in CS_2 und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Benzol (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,9 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 659).

α-**Oxy-isobuttersäure-anilid, Dimethylglykolsäure-anilid** $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Oxy-isobuttersäure und Anilin (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2927). Neben α-Äthoxy-isobuttersäure-anilid aus α-Brom-isobuttersäure-anilid und alkoh. Kali (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2927). — Stäbchen (aus Benzol + Äther), Tafeln (aus Wasser). F: 132—133° (T.), 136° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 112). Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig, heißem Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in heißem Ligroin und heißem CS_2 (B., W.). — Liefert mit PCl_5 α-Chlor-isobuttersäure-anilid und das Salz $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ (?) [Nadeln; F: 113°], das sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von α-Oxy-isobuttersäure-anilid zersetzt (B., W.). Bei der Behandlung von α-Oxy-isobuttersäure-anilid mit PCl_5 in $POCl_3$-haltigem Chloroform entsteht eine chlorhaltige Verbindung (F: 113°), die beim Kochen mit Wasser Phosphoryl-tris-[α-oxy-isobuttersäure-anilid] (s. u.) liefert (B., W.).

α-**Äthoxy-isobuttersäure-anilid** $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel α-Oxy-isobuttersäure-anilid. — Krystalle. Schmilzt zwischen 57° und 62° (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2928).

α-**Phenoxy-isobuttersäure-anilid** $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-anilid und Natriumphenolat in Toluol beim Kochen (BISCHOFF, *B.* **34**, 1840). Aus Anilin und α-Phenoxy-isobuttersäure-chlorid (B., *B.* **34**, 1841). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93—94°. Kp_{10}: 210—211°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, sehr leicht in Benzol, Aceton und Chloroform.

O-Carbanilsäurederivat des α-Oxy-isobuttersäure-anilids $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf α-Oxy-isobuttersäure oder besser auf ihr Anilid oder auf das Carbanilsäurederivat der α-Oxy-isobuttersäure (S. 341) (LAMBLING, *Bl.* [3] **29**, 127). — Oktaeder (aus 65%igem Alkohol). F: 155° bis 156°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, weniger in Benzol, schwer löslich in Petroläther und siedendem Wasser.

Phosphoryl-tris-[α-oxy-isobuttersäure-anilid] $C_{30}H_{36}O_7N_3P = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O]_3PO$. *B.* Man löst α-Oxy-isobuttersäure-anilid in $POCl_3$-haltigem Chloroform, behandelt mit PCl_5 und kocht das bei 113° schmelzende Reaktionsprodukt oder das Reaktionsgemisch direkt mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 114). — Tafeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Wenig löslich in Ligroin, CS_2 und kaltem Benzol, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, heißem Äther und Eisessig.

α-**Phenoxy-isobuttersäure-methylanilid** $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C(O \cdot C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei 11-stdg. Kochen von 25 g

α-Brom-isobuttersäure-methylanilid und 11,79 g Natriumphenolat in 100 ccm Toluol bis zur neutralen Reaktion (BISCHOFF, *B.* **34**, 2128). — Dickes Öl. Kp_{24}: 210—211°.

β-Anilino-isobuttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu die Artikel α oder β-Anilino-isobuttersäure und β oder α-Anilino-isobuttersäure auf S. 495.

β-Acetoxy-isobuttersäure-anilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetoxy-isobuttersäure-chlorid und Anilin in äther. Lösung in der Kälte (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 394). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 100°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

α-Anilino-n-valeriansäure $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht, wenn man zu einer gekühlten ätherischen Lösung von Anilin und Blausäure Butyraldehyd langsam fließen läßt; man führt es durch kalte konzentrierte Schwefelsäure in das Amid (s. u.) über und kocht dieses 1 Stde. mit verd. Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, RAMPINI, *B.* **25**, 2038). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 147—148°. Unlöslich in Wasser.

α-Anilino-n-valeriansäure-amid $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-n-valeriansäure. — Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 99° (v. MI., P., R., *B.* **25**, 2039).

α-Anilino-n-valeriansäure-nitril, [α-Cyan-butyl]-anilin $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-n-valeriansäure. — Blättchen (aus Petroläther). F: 51° (v. MI., P., R., *B.* **25**, 2039).

α-Oxy-n-valeriansäure-anilid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Anilin und α-Oxy-n-valeriansäure auf 150° (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 608). Durch Kochen des Carbanilsäurederivates der α-Oxy-n-valeriansäure (S. 341) mit Natronlauge, z. T. auch schon beim Kochen mit Wasser (L., *Bl.* [3] **27**, 608). Als Nebenprodukt beim Verseifen des aus α-Oxy-n-valeriansäure-äthylester und Phenylisocyanat dargestellten — nicht näher untersuchten — Carbanilsäurederivates des α-Oxy-n-valeriansäure-äthylesters mit 1 Mol.-Gew. 2n-Natronlauge (L., *Bl.* [3] **27**, 607). — Blättchen (aus 45°/₀igem Alkohol). F: 89—90°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

α-Oxy-α-methyl-buttersäure-anilid, Methyläthylglykolsäure-anilid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Methyläthylglykolsäure mit Anilin auf 150—200° (WINZHEIMER, *P. C. H.* **50**, 704). — Krystallflitter. F: 112,5°.

α-Anilino-isovaleriansäure, N-Phenyl-valin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin in Äther beim allmählichen Versetzen mit α-Brom-isovaleriansäure; nach Verdampfen des Äthers erhitzt man 2 Stdn. auf 130° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **21**, 445). Der Äthylester (s. u.) entsteht beim Erhitzen von Anilin mit α-Brom-isovaleriansäure-äthylester auf 120° bezw. auf 180°; er wird mit Kalilauge verseift (BISCHOFF, *B.* **30**, 2305, 2308). Das Nitril (S. 498) entsteht beim Versetzen einer äther. Lösung von Anilin und Blausäure mit Isobutyraldehyd bei 0°; man führt es durch kalte konzentrierte Schwefelsäure in das Amid (s. u.) über und verseift dieses durch Schmelzen mit wäßr. Ätznatron (v. MILLER, PLÖCHL, LETTENMAYER, *B.* **25**, 2040). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 135° (v. M., P., L.), 137—138° (B.). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1000 Tle. kochendes Wasser lösen 6—7 Tle.; sehr leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Äther (D.), Chloroform und Eisessig; löslich in Benzol und CS_2, unlöslich in Ligroin (v. M., P., L.). — Reduziert Silbernitrat- und Mercuronitratlösung schon in der Kälte (D.). — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; erweicht und zersetzt sich bei 110° (D.).

α-Anilino-isovaleriansäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-isovaleriansäure. — Öl. Siedet zwischen 275° und 280° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2308).

α-Anilino-isovaleriansäure-amid $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-isovaleriansäure. — Blättchen (aus Benzol). F: 102—103°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (v. MILLER, PLÖCHL, LETTENMAYER, *B.* **25**, 2040).

α-Anilino-isovaleriansäure-nitril, [α-Cyan-isobutyl]-anilin $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CN$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-isovaleriansäure. — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 54°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Ligroin; spaltet beim Erwärmen mit Wasser Blausäure ab (v. M., P., L., *B.* **25**, 2040).

α-Oxy-isovaleriansäure-anilid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 25,7 g α-Brom-isovaleriansäure-anilid in 100 ccm Alkohol mit 5,6 g Ätzkali in 40 ccm Alkohol auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **30**, 2319). Aus Anilin und α-Oxy-isovaleriansäure bei 150—160° (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 610). Aus dem Carbanilsäurederivat der α-Oxy-isovaleriansäure (S. 341) durch Kochen mit Wasser oder mit Alkali (L., *Bl.* [3] **27**, 611). Durch Kochen des aus α-Oxy-isovaleriansäure-äthylester und Phenylisocyanat erhaltenen — nicht näher untersuchten — Carbanilsäurederivates des α-Oxy-isovaleriansäure-äthylesters mit n-Natronlauge (L., *Bl.* [3] **27**, 610). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 133° (B.; L.). Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, CS_2 und Eisessig (B.).

α-Phenoxy-isovaleriansäure-anilid $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-anilid und Natriumphenolat beim Kochen in Xylollösung (BISCHOFF, *B.* **34**, 1842). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform.

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-propionsäure-anilid, Acetoxy-pivalinsäure-anilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetoxy-pivalinsäure-chlorid (Bd. III, S. 332) und Anilin in äther. Lösung (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 373). — Nadeln (aus Benzol). F: 87°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

α-Anilino-isocapronsäure, N-Phenyl-leucin $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht beim tropfenweisen Zusetzen von Isovaleraldehyd zu einem Gemisch aus Anilin und überschüssiger Blausäure, gelöst in Äther; man führt das Nitril durch kalte konz. Schwefelsäure in das Amid (s. u.) über und verseift dieses durch Kochen mit verd. Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, EIBNER, *B.* **25**, 2047). Das Nitril entsteht auch bei der Einw. von überschüssiger absoluter Blausäure auf dimeres Isoamylidenanilin $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH<{N(C_6H_5)\atop N(C_6H_5)}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 3460) (v. M., P., EI., *B.* **25**, 2045). — Quadratische Täfelchen (aus Benzol). F: 168—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in heißem Benzol.

α-Anilino-isocapronsäure-amid $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-isocapronsäure. — Krystalle (aus Benzol). F: 106—107°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Äther und Benzol, schwer in Petroläther (v. M., P., EI., *B.* **25**, 2046).

α-Anilino-isocapronsäure-nitril, [α-Cyan-isoamyl]-anilin $C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-isocapronsäure. — Prismen (aus Benzol). F: 67°; flüchtig mit Wasserdampf; beginnt bei 210° zu sieden (v. M., P., EI.).

N-[α-Anilino-isoamyl]-N-[α-cyan-isoamyl]-anilin (?) $C_{23}H_{31}N_3 = C_6H_5\cdot N[CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?). Zur Konstitut. vgl. EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3664. — *B.* Aus dimerem Isoamylidenanilin $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH<{N(C_6H_5)\atop N(C_6H_5)}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 3460) und wäßr. 40%iger Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, EIBNER, *B.* **25**, 2047). — Prismen (aus Alkohol). F: 136° (v. M., PL., EI.), 126° (EI., PU.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (v. M., PL., EI.; EI., PU.). — Siedet bei 200—230°, dabei in Anilin und α-Anilino-isocapronsäure-nitril zerfallend (v. M., PL., EI.). Liefert mit konz. Schwefelsäure das Amid der α-Anilino-isocapronsäure (v. M., PL., EI.). Bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol wird N.N'-Diphenyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin (S. 552) gebildet (EI., PU.).

N-Phenyl-N-[α-oxy-isocapronyl]-glycin $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des zugehörigen Amids (S. 499) mit 5n-Salzsäure (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 259). Aus N-Phenyl-N-[α-brom-isocapronyl]-glycin (S. 477) und n-Natronlauge bei 37° (E. F., G., *A.* **369**, 259). — Rhombenähnliche oder sechsseitige Täfelchen (aus Benzol). F: 129—130° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Geht beim Schmelzen in das Anhydrid $C_6H_5\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2}>O$ (Syst. No. 4298) über.

Amid $C_{14}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Phenyl-N-[α-brom-isocapronyl]-glycin mit wäßr. Ammoniak bei 37° (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 258). — Platten (aus Benzol). Schmilzt (im Vakuum bei 100° getrocknet) bei 128° bis 129° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Chloroform, Benzol und heißem Wasser.

α-Oxy-diäthylessigsäure-anilid, Diäthylglykolsäure-anilid $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen des Carhanilsäurederivates des α-Oxy-diäthylessigsäure-äthylesters (S. 342) mit n-Natronlauge (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 872). — Täfelchen (aus 45%igem Alkohol). F: 91°.

α-Oxy-önanthsäure-anilid $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch 1—2-stdg. Kochen von α-Oxy-önanthsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 313). — Krystalle (aus Essigester-Petroläther-Gemisch). F: 70°.

α-Anilino-n-caprylsäure $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht beim Eintröpfeln von Önanthol in ein Gemisch aus gleichen Vol. Anilin, Äther und konz. Blausäure; das Nitril wird durch Stehenlassen mit kalter konz. Schwefelsäure in das Amid (s. u.) übergeführt und dieses durch Kochen mit verd. Salzsäure verseift (v. MILLER, PLÖCHL, v. KREMPELHUBER, *B.* **25**, 2050). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 147,3°.

α-Anilino-n-caprylsäure-amid $C_{14}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 105,3° (v. M., P., v. K., *B.* **25**, 2051).

α-Anilino-n-caprylsäure-nitril, [α-Cyan-n-heptyl]-anilin $C_{14}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* s. oben bei der Säure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 39,8° (v. M., P., v. K., *B.* **25**, 2051).

α-Oxy-pelargonsäure-anilid $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-Oxy-pelargonsäure mit Anilin auf 150° (BLAISE, *C. r.* **138**, 698; *Bl.* [3] **31**, 491). — Nadeln (aus Äther durch Petroläther). F: 69—70°.

α-Oxy-caprinsäure-anilid $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf α-Oxy-caprinsäure (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 350). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 79°. Schwer löslich in Äther.

α-Oxy-undecylsäure-anilid $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Anilin mit α-Oxy-undecylsäure (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 356). — Krystalle (aus Essigester-Petroläther-Gemisch). F: 80°.

α-Oxy-laurinsäure-anilid $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und α-Oxy-laurinsäure beim Erhitzen auf 180° (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1127). — Krystalle (aus Essigester-Petroläther). F: 83°.

α-Anilino-myristinsäure $C_{20}H_{33}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erwärmen von α-Brom-myristinsäure mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* **22**, 1748). — Talkähnliche Masse (aus Alkohol). F: 143°. Unlöslich in Wasser und konz. Salzsäure, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Äther und Alkohol.

α-Anilino-palmitinsäure $C_{22}H_{37}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen von α-Brom-palmitinsäure mit überschüssigem Anilin (HELL, JORDANOW, *B.* **24**, 942). — Pulveriger Niederschlag (aus siedendem Alkohol). F: 141—142°. Löslich in Alkohol, leichter löslich in Äther und Benzol.

α-Anilino-stearinsäure $C_{24}H_{41}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-stearinsäure und Anilin bei 180—185° (HELL, SADOMSKY, *B.* **24**, 2395; vgl. BACZEWSKI, *M.* **17**, 542). — Körniges Pulver (aus Alkohol). F: 84,5°; Kp_{15}: 273—275°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Petroläther (H., S.).

α-Anilino-arachinsäure $C_{26}H_{45}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_{17}\cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von α-Brom-arachinsäure mit Anilin auf 140° (BACZEWSKI, *M.* **17**, 541, 542). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°. Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Äther, Eisessig und Chloroform.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$, $C_nH_{2n-4}O_3$ usw., soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

α-Anilino-acrylsäure $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Phenylimino-propionsäure $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$, S. 516.

β-Anilino-acrylsäure $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ bezw. ihre Derivate sind desmotrop mit β-Phenylimino-propionsäure $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. ihren Derivaten, S. 517.

β-[N-Aminoformyl-anilino]-acrylsäure, β-Phenylureido-acrylsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von verd. Salzsäure auf die Dinatriumverbindung des 3-Phenyl-uracil-carbonsäure-(4)-äthylesters $HN<\begin{matrix}CO\cdot N(C_6H_5)\\CO\cdots CH\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3697) in konzentrierter wäßriger Lösung (Müller, *J. pr.* [2] **56**, 496). — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). F: 272° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol.

β-Anilino-crotonsäure-ester $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot R$ sind desmotrop mit β-Phenylimino-buttersäure-estern $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot R$, S. 517 und 518.

β-Anilino-crotonsäure-nitril $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$ ist desmotrop mit β-Phenylimino-buttersäure-nitril $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$, S. 518.

β-Amino-crotonsäure-anilid $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$ und **β-Methylamino-crotonsäure-anilid** $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_3$ sind desmotrop mit β-Imino-buttersäure-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ und β-Methylimino-buttersäure-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH_3$, S. 518 und 519.

γ-Anilino-α oder β-methyl-crotonsäure $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Aufspaltung des Lactams $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{---}CO\\ \|\\ CH\cdot CH_2\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ oder $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{---}CH_2\\ \|\\ CH\cdot CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3180) mit Barytwasser (Anschütz, Meyerfeld, *A.* **295**, 65). — $AgC_{11}H_{12}O_2N$. Weiß, lichtempfindlich.

2-Anilino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}CH_2\text{------}CH_2\\C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$ ist desmotrop mit 2-Phenylimino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}CH_2\text{------}CH_2\\CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$, S. 520.

4-Anilino-1-methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-anilid $C_{19}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$ ist desmotrop mit 5-Phenylimino-3-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\C(:N\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$, S. 520.

2-Anilino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-anilid $C_{20}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C<\begin{matrix}C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\CH_2\text{------}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Phenylimino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\CH_2\text{------}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$, S. 520.

[2-Oxy-benzoesäure]-anilid, Salicylsäure-anilid, Salicylanilid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Salicylsäure (Bd. X, S. 43) und Anilin (Hübner, Mensching, *A.* **210**. 341; Limpricht, *B.* **22**, 2907). Bei allmählichem Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Salicylsäure und 3 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 (Wanstrat, *B.* **6**, 336; Kupferberg, *J. pr.* [2] **16**, 442; Hübner, Mensching, *A.* **210**, 342). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Salicylsäuremethylester auf 1 Mol.-Gew. $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ in Äther (Bodroux, *C. r.* **138**, 1429; *Bl.* [3] **33**, 832). Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 10 Tln. Salol mit 6 Tln. Anilin (G. Cohn, *J. pr.* [2] **61**. 547). Beim Erhitzen von 2 g Salicylamid und 4 g Brombenzol mit 1 g Natriumacetat und 0,1 g fein verteiltem Kupfer

(GOLDBERG, *B.* **39**, 1692). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol), Blättchen (aus heißem Wasser). F: 134—135° (W.; HÜ., ME.), 135° (G.). Destilliert fast unzersetzt (LIMPRICHT, *B.* **22**, 2907). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in CS_2, sehr schwer in heißem Wasser (K.). Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung (W.). — Bei langsamer Destillation von Salicylanilid entstehen Acridon und Diphenylamin (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1190). Wird von verd. Säuren nicht angegriffen; löst sich unzersetzt in kalter konzentrierter Schwefelsäure; wird beim Kochen mit verd. Alkalien sehr langsam in Anilin und Salicylsäure gespalten (W.; vgl. K.). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,44) in Eisessig hauptsächlich [5-Nitro-salicylsäure]-anilid (HÜ., ME.). Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit chloressigsaurem Natrium in wäßriger Lösung das Natriumsalz der Salicylanilid-O-essigsäure (G. COHN, *J. pr.* [2] **60**, 404; HOFMANN Nachf., D. R. P. 110370; *C.* **1900** II, 461). Beim Erhitzen von Salicylanilid mit Dimethylanilin und $POCl_3$ auf dem Wasserbade wird ein Farbstoff der Malachitgrünklasse gebildet (NOELTING, *B.* **30**, 2589). — $KC_{13}H_{10}O_2N + 2^1/_2 H_2O$. Prismen (aus Alkohol durch Äther). Leicht löslich in Alkohol (K.). — $TlC_{13}H_{10}O_2N$. Blättchen. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (K.).

[2-Methoxy-benzoesäure]-anilid, Methyläthersalicylsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthersalicylsäure und Phenylisocyanat bei 120° (HALLER, *C. r.* **121**, 189). — Undeutliche Krystalle. F: 62° (H.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, DOHRN, *Ph. Ch.* **30**, 540.

[2-Phenoxy-benzoesäure]-anilid, Phenyläthersalicylsäure-anilid $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen Phenyläthersalicylsäure und Anilin auf 110°, fügt $^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_3 tropfenweise hinzu und erhitzt auf 130° (ARBENZ, *A.* **257**, 80). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Äther, CS_2 und Benzol.

[2-Acetoxy-benzoesäure]-anilid, Acetylsalicylsäure-anilid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylsalicylsäurechlorid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* **37**, 3975). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwerer in Benzol, Äther, Petroläther; sehr wenig löslich in Wasser.

[2-Benzoyloxy-benzoesäure]-anilid, Benzoylsalicylsäure-anilid $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-salicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 79) und Anilin bei etwa $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf etwa 180° (PURGOTTI, MONTI, *G.* **34** I, 271). — Kryställchen (aus siedendem Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Äther und Chloroform.

[2-Carboxymethoxy-benzoesäure]-anilid, Salicylanilid-O-essigsäure $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Salicylsäureanilids und chloressigsauren Salzen beim Erwärmen in wäßr. Lösung (G. COHN, *J. pr.* [2] **60**, 404; HOFMANN Nachf., D. R. P. 110370; *C.* **1900** II, 461). — Nädelchen (aus Benzol oder 30%igem Alkohol). Schmilzt unscharf bei ca. 159° (C.). Sehr wenig löslich in Benzol und siedendem Wasser, ziemlich in Äther, äußerst leicht in Alkohol (H.). — Liefert beim Kochen mit Alkali Phenoxyessigsäure-o-carbonsäure (Bd. X, S. 69) (H.).

[3-Chlor-salicylsäure]-anilid [1]) $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus 3-Chlor-salicylsäure-chlorid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **349**, 314). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158,5—159°.

[3.5-Dichlor-salicylsäure]-anilid $C_{13}H_9O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus Anilin und 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid in Äther unter Kühlung (ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 305). — Krystallbüschel (aus Äther). F: 134,5°. Verwittert an der Luft.

[5-Brom-salicylsäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-salicylsäure, Anilin und PCl_3, zuletzt im Ölbade bei 170° (DIERBACH, *A.* **273**, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222°.

[3.5-Dibrom-salicylsäure]-anilid $C_{13}H_9O_2NBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-salicylsäurechlorid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°.

[3.5-Dijod-salicylsäure]-anilid $C_{13}H_9O_2NI_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dijod-salicylsäure und Anilin in Äther (A., R., SCHMITZ, *A.* **346**, 332). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 173,5° (Zers.).

[5-Nitro-salicylsäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Durch Nitrieren von Salicylsäureanilid in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,44) bei 8° (HÜBNER, MENSCHING, *A.* **210**, 343). — Nadeln (aus Benzol). F: 224°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt, löst sich in Alkali mit gelber Farbe.

---

[1]) Bezifferung von „Salicylsäure" in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

[3-Brom-5-nitro-salicylsäure]-anilid $C_{13}H_9O_4N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Brom-5-nitro-salicylsäure-phenylester und 2 Mol.-Gew. Anilin (PURGOTTI, MONTI, *G.* **34** I, 275). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 221°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln.

Salicylsäure-diphenylamid $C_{19}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salol durch Diphenylamin (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 548). — Prismen. F: 193°. Schwer löslich in Alkohol. Nitrithaltige Schwefelsäure färbt erst in der Hitze violett.

[3-Oxy-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von m-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134) mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 200—210° (LIMPRICHT, *B.* **22**, 2907). Man schmilzt m-Oxy-benzoesäure mit Anilin zusammen und gießt auf das erkaltete Gemisch allmählich PCl_3 (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 442). — Nadeln (aus heißem Wasser oder verd. Alkohol). F: 154—155°; unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Äther, CS_2, Benzol und Wasser, leicht in Alkohol (K.).

[3-Methoxy-benzoesäure]-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln. F: 120°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Benzol (Höchster Farbw., D. R. P. 65952; *Frdl.* **3**, 165).

[3-Äthoxy-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 104°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol (H. F., D. R. P. 65952; *Frdl.* **3**, 165).

[3-Benzyloxy-benzoesäure]-anilid $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 112°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol (H. F., D. R. P. 65952; *Frdl.* **3**, 165).

[5-Nitro-3-oxy-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* In geringer Menge aus 5-Nitro-3-oxy-benzazid (Bd. X, S. 147) bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Anilin (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 260). — Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 232°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig.

[4-Oxy-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von p-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 200—210° (LIMPRICHT, *B.* **22**, 2907). Aus p-Oxy-benzoesäure, Anilin und PCl_3 (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 444). Durch Einw. von PCl_5 auf anti-4-Oxy-benzophenon-oxim (Bd. VIII, S. 160) in Äther unter Kühlung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4041). — Gelbliche Blättchen (aus heißem Wasser). F: 196—197° (K.; S.), 197° (L.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol (K.). — Wird von konz. Salzsäure bei 160° in Anilin, Phenol und CO_2 gespalten (S.).

[4-Methoxy-benzoesäure]-anilid, Anisanilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoylchlorid (Bd. X, S. 163) und Anilin (CAHOURS, *A. ch.* [3] **23**, 353; LOSSEN, *A.* **175**, 293). Aus Phenylisocyanat und Anissäure bei 180—190° (HALLER, *C. r.* **121**, 190). Aus Phenylisocyanat und Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* **18**, 2339; LEU., *J. pr.* [2] **41**, 312). Aus Anisaldehyd und Nitrobenzol im Sonnenlicht neben anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **14** II, 382; *B.* **38**, 3823; *G.* **36** II, 199). Durch Einw. von PCl_5 auf anti-4-Methoxy-benzophenon-oxim in Äther bei —10° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (HANTZSCH, *B.* **24**, 25, 54). Beim Erhitzen von Benzanishydroxamsäure (Bd. X, S. 169) (LOSSEN, *A.* **175**, 292). — Blättchen (aus Benzol). F: 168—169° (HALLER; LO.), 171° (CI., SI.). Sublimiert in Nadeln (CA.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (LEU.), ziemlich schwer in kaltem Alkohol (LO.).

[4-Äthoxy-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* **18**, 2339; L., *J. pr.* [2] **41**, 313). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 170° (L., SCH.; L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (L.).

[4-Äthylmercapto-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Versetzen der äther. Lösung von anti-4-Äthylmercapto-benzophenon-oxim (Bd. VIII, S. 164, Zeile 13 v. o.) mit PCl_5 unter Kühlung und Zersetzen des Produktes mit Wasser (AUWERS, BECKER, *B.* **27**, 1737). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform, Essigester und Aceton.

[4-Phenylsulfon-benzoesäure]-anilid, Diphenylsulfon-carbonsäure-(4)-anilid $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenylsulfon-benzoylchlorid (Bd. X, S. 186) in Benzol beim tropfenweisen Zusatz von Anilin unter Schütteln (NEWELL, *Am.* **20**, 309; vgl. WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 389). — Prismen (aus Alkohol); F: 202—203°; löslich in 95%igem heißem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol und Petroläther (N.).

[4-Methoxy-thiobenzoesäure]-anilid, Thioanissäure-anilid $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 7 g Phenylsenföl und 6 g Anisol (Bd. VI, S. 138) in 12 ccm CS_2 mit 8 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (TUST, GATTERMANN, *B.* **25**, 3528; *J. pr.* [2] **59**, 577). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154° (T., G.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, DOHRN, *Ph. Ch.* **30**, 533. — Liefert in alkal. Lösung mit Kaliumferricyanid 2-[4-Methoxy-phenyl]-benzthiazol (Syst. No. 4226) (T., G.).

[4-Äthoxy-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in eine Lösung von Phenetol und Phenylsenföl in CS_2 (TUST, GATTERMANN, *B.* **25**, 3529; *J. pr.* [2] **59**, 578). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. — Bei der Oxydation in alkal. Lösung mit Kaliumferricyanid erhält man 2-[4-Äthoxy-phenyl]-benzthiazol (Syst. No. 4226).

[4-Phenoxy-thiobenzoesäure]-anilid, Diphenyläther-thiocarbonsäure-(4)-anilid $C_{19}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyläther (Bd. VI, S. 146), Phenylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, ZIMMER, *J. pr.* [2] **59**, 581). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 133°.

O.O'-Äthylen-bis-[4-oxy-thiobenzoesäure-anilid] $C_{28}H_{24}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus Äthylenglykol-diphenyläther (Bd. VI, S. 146), Phenylsenföl und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade (GATTERMANN, KNÜTTEL, *J. pr.* [2] **59**, 584). — Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 255°.

[3-Chlor-4-methoxy-thiobenzoesäure]-anilid, 3-Chlor-thioanissäure-anilid $C_{14}H_{12}ONClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Chlor-anisol (Bd. VI, S. 184) Phenylsenföl und $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (G., K., *J. pr.* [2] **59**, 583). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 205°.

[3-Chlor-4-äthoxy-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{14}ONClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Chlor-phenetol und Phenylsenföl durch $AlCl_3$ (G., K., *J. pr.* [2] **59**, 584). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195,5°.

[3-Brom-4-methoxy-thiobenzoesäure]-anilid, 3-Brom-thioanissäure-anilid $C_{14}H_{12}ONBrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog dem [3-Chlor-4-methoxy-thiobenzoesäure]-anilid (s. o.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (G., K., *J. pr.* [2] **59**, 583).

[3-Jod-4-methoxy-thiobenzoesäure]-anilid, 3-Jod-thioanissäure-anilid $C_{14}H_{12}ONIS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Jod-anisol und Phenylsenföl mit $AlCl_3$ (G., K., *J. pr.* [2] **59**, 584). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 206,5°.

[4-Äthylmercapto-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylphenylsulfid (Bd. VI, S. 297), Phenylsenföl und $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (AUWERS, BEGER, *B.* **27**, 1740). — Goldgelbe Blättchen. F: 140—141°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in den meisten Lösungsmitteln. — Wird von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung zu 2-[4-Äthylmercapto-phenyl]-benzthiazol (Syst. No. 4226) oxydiert.

Benzoyl-anisoyl-anilin, N-Benzoyl-anisanilid, N-Anisoyl-benzanilid $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen von Benzoesäure-phenylimid-chlorid (S. 272) mit Silberanisat in Äther, neben anderen Produkten (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**. 35). Aus Anisoylchlorid und N-Phenyl-benziminoäthyläther (S. 272) beim Erhitzen auf 110—120° (WH., J.). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Anissäure-phenylimid-chlorid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf Anissäureanilid (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 37). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 70°. Siedet unter 17 mm Druck zwischen 220° und 230° unter sehr starker Zersetzung.

[2-Oxy-phenylessigsäure]-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung von Anilin mit dem Lacton der 2-Oxy-phenylessigsäure (Syst. No. 2463) (STOERMER, *A.* **313**, 86). — Blättchen. F: 151—152°.

α-Oxy-phenylessigsäure-anilid, Mandelsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Mandelsäure (Bd. X, S. 197) mit Anilin auf 180—190° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 123). Durch Digerieren des Produktes, das beim Erhitzen von Mandelsäure und Essigsäureanhydrid entsteht, mit überschüssigem Anilin in alkoh. Lösung im geschlossenen Gefäß bei 100° (BIEDERMANN, *B.* **34**, 4084). Beim Erhitzen von Mandelsäure mit Phenylisocyanat bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (HALLER, *C. r.* **121**, 191). Neben anderen Produkten beim eintägigen Erhitzen von Mandelsäure mit Phenylhydrazin auf 150° (REISSERT, KAYSER, *B.* **23**, 3702). Aus Mandelsäureazid und Anilin in Äther beim Stehen (CURTIUS, C. MÜLLER, *B.* **34**, 2798). Aus β-Benzoinoxim (Bd. VIII,

S. 175) in absol. Pyridin, durch Benzolsulfonsäurechlorid (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4309). — Blättchen (aus Alkohol oder aus Wasser), Nadeln (aus Eisessig). F: 146° (BIE.; REI., KAY.; WE., PI.), 151—152° (BISCH., WA.). Wenig löslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, CS_2, Ligroin und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol (BIE.; BISCH., WA.; vgl. REI., KAY.).

α-Acetoxy-phenylessigsäure-anilid, Acetylmandelsäure-anilid $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylmandelsäurechlorid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 61). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117,5°.

O-Carbanilsäurederivat des Mandelsäure-anilids $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Mandelsäure-anilid (LAMBLING, *Bl.* [3] **29**, 128). — Prismen (aus Alkohol). F: 163°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

[4-Methoxy-2-methyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-m-tolyl-äther (Bd. VI, S. 376) und Phenylsenföl durch $AlCl_3$ (GATTERMANN, ZIMMER, *J. pr.* [2] **59**, 579). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

[4-Äthoxy-2-methyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-m-tolyl-äther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (G., Z., *J. pr.* [2] **59**, 580). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117°.

[2-Oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, o-Kresotinsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Anilin und 2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid (Bd. X, S. 223) in Äther (ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 344). Durch mehrstündiges Erhitzen von 4 Tln. Di-o-kresotid (Syst. No. 2767) mit 3 Tln. Anilin auf 170—190° (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3645). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127° (E., M.), 123° (ANSCH., SCH., W., ANSP.).

[5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, [Brom-o-kresotinsäure]-anilid $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoylchlorid (Bd. X, S. 224) und Anilin in Benzollösung auf dem Wasserbade (FORTNER, *M.* **22**, 953). — Stäbchen (aus Alkohol + Wasser). F: 125°. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

[5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, [Nitro-o-kresotinsäure]-anilid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoylchlorid und Anilin in Benzollösung auf dem Wasserbade (FORTNER, *M.* **22**, 947). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Schwer löslich in Alkohol. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelrot mit einem schwachen Stich ins Violette gefärbt.

[4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methyl-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352) mit $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 314). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Unlöslich in Wasser.

[4-Methoxy-3-methyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352) und Phenylsenföl durch $AlCl_3$ (GATTERMANN, ZIMMER, *J. pr.* [2] **59**, 579). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177°.

[4-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-o-tolyl-äther und Phenylsenföl durch $AlCl_3$ (GATTERMANN, TETZLAFF, *J. pr.* [2] **59**, 579). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (G., T.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, DOHRN, *Ph. Ch.* **30**, 533.

[6-Oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid, p-Kresotinsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzophenon-oxim (Bd. VIII, S. 177) durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder durch Behandlung mit PCl_5 in wasserfreiem Äther unter Eiskühlung und Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser, neben anderen Produkten (AUWERS, CZERNY, *B.* **31**, 2696). Aus „Tetra-p-kresotid" (Bd. X, S. 228) beim Kochen mit Anilin (SCHIFF, BARGIONI, *A.* **245**, 44). Aus Di-p-kresotid (Syst. No. 2767) und Anilin bei 170—190° (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3646). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158—159° (AU., Cz.), 159—160° (EI., ME.). Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, mäßig in Chloroform (AU., Cz.), leicht in Alkohol (SCH., BA.).

[6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methyl-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 392) durch $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 315). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Saurer Phosphorsäureester des [6-Oxy-3-methyl-benzoesäure]-anilids, Phosphorsäure-mono-[4-methyl-2-anilinoformyl-phenyl]-ester $C_{14}H_{14}O_5NP = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Zufügen von PCl_5 zu 6-Oxy-3-methyl-benzophenonoxim (Bd. VIII, S. 177) in Äther unter Eiskühlung und Zersetzung des Reaktionsproduktes

mit Wasser, neben anderen Produkten (AUWERS, CZERNY, *B.* **31**, 2697). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 187—189°.

[6-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-äther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, ZIMMER, *J. pr.* [2] **59**, 580). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

[2-Oxy-4-methyl-benzoesäure]-anilid, m-Kresotinsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Di-m-kresotid (Syst. No. 2767) mit Anilin auf 170—190° (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3646). — Kryställchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 193° (E., M.). — Bei der Einw. von Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid wird ein Farbstoff der Malachitgrünreihe gebildet (NOELTING, *B.* **30**, 2589).

β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-anilid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2463) und Anilin (BASLER, *B.* **17**, 1502). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 176°. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißem Eisessig.

β-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure-anilid $C_{21}H_{19}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Man führt β-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 255) mit PCl_5 in das Chlorid über und behandelt dieses in äther. Lösung mit Anilin (POSNER, *B.* **40**, 4791). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Petroläther, schwer in heißem Wasser.

[4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure]-anilid, Methyläther-p-thymotinsäure-anilid $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methyl-thymyl-äther (Bd. VI, S. 536) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 315). — Glänzende Täfelchen (aus Alkohol). F: 166°; unlöslich in Wasser, verd. Alkalien und Säuren.

[4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{18}H_{21}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-thymyl-äther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, KNÜTTEL, *J. pr.* [2] **59**, 581). — Gelbe prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133°.

[4-Äthoxy-2-methyl-5-isopropyl-thiobenzoesäure]-anilid $C_{19}H_{23}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-thymyl-äther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (G., K., *J. pr.* [2] **59**, 581). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 147—148°.

Derivate der β-Anilino-β-phenyl-acrylsäure (β-Anilino-zimtsäure) $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO_2H$ sind desmotrop mit den entsprechenden Derivaten der β-Phenylimino-β-phenyl-propionsäure (β-Phenylimino-hydrozimtsäure) $C_6H_5 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, S. 522.

[4-Methoxy-naphthoesäure-(1)]-anilid $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methyl-α-naphthyl-äther (Bd. VI, S. 606) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 316). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Schwer löslich in Alkohol.

[4-Methoxy-thionaphthoesäure-(1)]-anilid $C_{18}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther, Phenylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, v. KUYLENSTJERNA, *J. pr.* [2] **59**, 582). — Gelbe prismatische Krystalle (aus Eisessig). F: 179°.

[4-Äthoxy-thionaphthoesäure-(1)]-anilid $C_{19}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer Lösung von Äthyl-α-naphthyl-äther und Phenylsenföl in CS_2 mit $AlCl_3$ (TUST, GATTERMANN, *B.* **25**, 3530; *J. pr.* [2] **59**, 582). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 199—200°.

[1-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus Anilin und 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid (Bd. X, S. 332) in Äther (ANSCHÜTZ, RUNKEL, *A.* **346**, 362). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) mit Anilin in Gegenwart von P_2O_5 oder PCl_3 (SCHÖPFF, *B.* **25**, 2744). — Blättchen (aus Eisessig). F: 243—244°; fast unlöslich

in Alkohol, Chloroform, Ligroin und Benzol, etwas leichter löslich in Äther, schwer in Eisessig (SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $POCl_3$ auf dem Wasserbade einen grünen Farbstoff (NOELTING, *B.* **30**, 2589).

[3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid in absol. Alkohol mit Natriumäthylat und C_2H_5I beim Kochen am Rückflußkühler (WILKE, Dissert. Rostock [1895], S. 14). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin.

[3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{19}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Weiße Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 152° (ANSCHÜTZ, GRAFF, *A.* **367**, 254).

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-methylanilid $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2), Methylanilin und PCl_3 auf dem Wasserbade (ROSENBERG. *B.* **25**, 3635). — Krystalle (aus Eisessig). F: 150°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther.

[2-Methoxy-naphthoesäure-(x)]-anilid $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methyl-β-naphthyl-äther in Gegenwart von $AlCl_3$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 317). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 169°.

[2-Methoxy-thionaphthoesäure-(x)]-anilid $C_{18}H_{15}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylsenföl und Methyl-β-naphthyl-äther mit $AlCl_3$ (GATTERMANN, TETZLAFF, *J. pr.* [2] **59**, 582). — Derbe gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

[2-Äthoxy-thionaphthoesäure-(x)]-anilid $C_{19}H_{17}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-$\beta$-naphthyl-äther und Phenylsenföl mit $AlCl_3$ (GATTERMANN, TETZLAFF, *J. pr.* [2] **59**, 582). — Derbe gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165°.

[2-Oxy-diphenylessigsäure]-anilid $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch kurzes Kochen des Lactons der 2-Oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit Anilin (CRAMER, *B.* **31**, 2815). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 143—146°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und heißem Eisessig, fast unlöslich in Äther.

α-Oxy-diphenylessigsäure-anilid, Benzilsäure-anilid $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen des Carbanilsäurederivates des Benzilsäureäthylesters (S. 344) mit n-Natronlauge (LAMBLING, *Bl.* [3] **27**, 873, 874). — Prismen (aus 30%igem Alkohol). F: 174—175°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 4 oder mehr Sauerstoffatomen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

[d-Glycerinsäure]-anilid $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus [d-Glycerinsäure]-äthylester (Bd. III, S. 393) und Anilin bei 140—160° (FRANKLAND, WHARTON, ASTON, *Soc.* **79**, 270). — Blätter (aus Alkohol). F: 113—113,5°. D_4^{115}: 1,2084; D_4^{139}: 1,1752. $[\alpha]_D^{100}$: —39,98°; $[\alpha]_D^{130}$: —36,16°. $[\alpha]_D^{20}$: —72,13° (in Methylalkohol; p = 2,439).

dl-Glycerinsäure-anilid $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dl-Glycerinsäure-äthylester (Bd. III, S. 397) und Anilin bei 140—160° (F., WH., A., *Soc.* **79**, 270). — Plättchen (aus Chloroform). F: 91°.

γ-Oxy-α-anilino-n-valeriansäure $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Stehen von 5 g des entsprechenden Lactons (Syst. No. 2643) mit 40 ccm 20%iger Natronlauge (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* **27**, 1294). — Warzen. F: 143° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser.

Nitril, [γ-Oxy-α-cyan-butyl]-anilin $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine äther. Lösung von Anilin mit überschüssigem Cyanwasserstoff und tröpfelt unter Kühlung Aldol (Bd. I, S. 824) hinzu (v. M., P., MÜ., *B.* **27**, 1293). — Öl. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

γ-Oxy-β-anilino-α-methyl-buttersäure $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Lacton (Syst. No. 2643) durch Aufspaltung mittels Alkalien (WOLFF, *A.* **288**, 23). — $Ba(C_{11}H_{14}O_3N)_2$. Amorph.

[2.4-Diäthoxy-thiobenzoesäure]-anilid $C_{17}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorcindiäthyläther (Bd. VI, S. 814), Phenylsenföl (S. 453) und $AlCl_3$ (GATTERMANN,

J. pr. [2] **59**, 581). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Wird von Sodalösung bei 170° bis 180° zu 2.4-Diäthoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 380) verseift.

[3.4-Dioxy-benzoesäure]-anilid, Protocatechusäure-anilid $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man löst Protocatechusäure in Anilin, setzt in kleinen Portionen $POCl_3$ hinzu und erhitzt auf 120° (THIBAULT, *Bl.* [3] **31**, 921; vgl. H. SCHIFF, *Bl.* [3] **31**, 1221; *G.* **35** I, 390). Man erwärmt die Lösung von [3.4-Carbonyldioxy-benzoesäure]-anilid (Syst. No. 2895) in Pyridin mit dem gleichen Volum Wasser oder man gibt tropfenweise verdünntes wäßriges Ammoniak zur siedenden wäßrigen Suspension (BARGER, *Soc.* **93**, 571). — Prismen (aus Alkohol). F: 166—167° (BA.), 154—156° (THI.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (BA.; THI.); löslich in Äther und Chloroform (THI.). Gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung (BA.). — $HO \cdot BiC_{13}H_9O_3N$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen der Wismutprotocatechusäure (Bd. X, S. 392) mit Anilin (THI., *Bl.* [3] **31**, 178). Graubraunes, amorphes Pulver. Zersetzt sich gegen 190°, ohne zu schmelzen. D^{17}: 3,19. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln.

[3.4-Dimethoxy-benzoesäure]-anilid, Veratrumsäure-anilid $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [3.4-Dimethoxy-thiobenzoesäure]-anilid (s. u.), gelöst in Alkohol, und Jod (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

[3.4-Dimethoxy-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Veratrol (Bd. VI, S. 771) und Phenylsenföl und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 254). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. — Mit Jod entsteht Veratrumsäure-anilid (s. o.). Wird von Sodalösung bei 230° in Veratrumsäure, Anilin und H_2S gespalten.

β-Brom-α.γ-dioxy-γ-phenyl-buttersäure-anilid $C_{16}H_{16}O_3NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. des Lactons $C_6H_5 \cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr \cdot CH \cdot OH}{O —— CO}$ (Syst. No. 2510), mit 2 Tln. Anilin auf 100° (KOPISCH, *B.* **27**, 3111). — Nadeln. F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Anilinomalonsäure $C_9H_9O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Zufügen von 22,5 g Anilin zu der mit 50 ccm 25%iger Salzsäure versetzten Lösung von 20 g dioxyweinsaurem Natrium (Bd. III, S. 832) in 1 l Wasser (REISSERT, *B.* **31**, 383). Beim Erhitzen von Chlor- oder Brommalonsäure (1 Mol.-Gew.), in wenig Wasser gelöst, mit Anilin (2 Mol.-Gew.) auf dem Wasserbade (BLANK, D. R. P. 95268; *C.* **1898** I, 542; vgl. CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 1815). Aus Brommalonsäure in Wasser und 4 Mol.-Gew. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Anilinsalz; man zersetzt dieses mit Natronlauge (C., REINB., *B.* **35**, 513). Durch Erwärmen des Anilinomalonsäure-dimethylesters (s. u.) mit alkoh. Natron (C., REINB., *B.* **35**, 513, 514). — Nädelchen (aus Alkohol + Ligroin). Schmilzt unter Aufschäumen bei 121° (REISS.), 118—119° (C., REINB., *B.* **35**, 514). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Benzol, äußerst leicht in Aceton und Eisessig (REISS.). — Zerfällt beim Kochen ihrer wäßr. Lösung in Anilinoessigsäure (S. 468) und CO_2 (REISS.). $FeCl_3$ gibt mit dem Ammoniumsalz eine tief rotbraune Färbung, die beim Erhitzen der Lösung oder beim Zufügen von Mineralsäuren verschwindet (REISS.). — $Ag_2C_9H_7O_4N$. Schwer löslich; beim Kochen mit Wasser wird Silber ausgeschieden (C., REINB., *B.* **35**, 513). — $CaC_9H_7O_4N$. Schwer löslich in heißem Wasser und verd. Essigsäure (C., REINB., *B.* **35**, 513). — Anilinsalz $2C_6H_7N + C_9H_9O_4N$. Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser, Holzgeist oder Essigester). F: 119° (Zers.) (C., REINB., *B.* **35**, 513), 127° (REISS.).

Dimethylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Brommalonsäure-dimethylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbad (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 512). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum partiell unter Bildung von Indoxylsäuremethylester (Syst. No. 3337) und der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3632). Gibt bei der Einwirkung von Brom in Äther 4-Brom-anilinomalonsäure-dimethylester (Syst. No. 1670). Beim Erwärmen mit Zimtsäuremethylester und methylalkoholischem Natriummethylat entsteht 5-Oxo-1.3-diphenyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.2)-dimethylester (Syst. No. 3368). — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Krystallinisch. F: 133—135° (Zers.). Spaltet sich bei 180—190° in CH_3Cl, Methylalkohol, Kohlensäure und 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587).

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}>\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CO}{CO—CH}>\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{CO}>C_6H_4$

Diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brommalonester und Anilin; Erhitzen beschleunigt die Reaktion (BLANK, *B.* **31**, 1815; D. R. P. 95268; *C.* **1898** I,

542; CURTISS, *Am.* **19**, 693). — Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 44—45° (CU.), 45° (BL., *B.* **31**, 1815). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und CS_2 (CU.). — Ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Kälte reduziert (CU.). Quecksilberoxyd oxydiert Anilinomalonester, gelöst in Ligroin, bei 90—95° zu Dianilinomalonsäurediäthylester (S. 529) (CU.). Beim Erhitzen von Anilinomalonester auf 260—265° entsteht Indoxylsäureäthylester (Syst. No. 3337) (BLANK, D. R. P. 109416; *C.* **1900** II, 406). Mit $NaNO_2 + H_2SO_4$ entsteht das Nitrosoderivat $C_{13}H_{16}O_5N_2$ (S. 584) (CU.).

Diamid $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch 12-stdg. Einw. von konz. Ammoniak auf Anilinomalonsäuredimethylester in alkoh. Lösung (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 513). — Prismen; F: 156°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther.

Dianilino-malonsäure $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CO_2H)_2$ s. S. 528.

Äthoxymalonsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Äthoxymalonsäurediäthylester (Bd. III, S. 416) mit 3 Mol.-Gew. Anilin, neben Anilinomalonsäuredianilid (S. 559) (W. WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 553). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 170—171°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird von $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ rotviolett gefärbt.

Anilinomalonsäure-dianilid $C_{21}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ s. S. 559.

In saurer Lösung rechtsdrehende Anilinobernsteinsäure, in saurer Lösung rechtsdrehende N-Phenyl-asparaginsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht unter partieller Racemisierung aus l-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) und überschüssigem Anilin; man löst es in wäßr. Methylalkohol, versetzt mit Bleiacetat, zersetzt das Bleisalz mit H_2S und trennt die beim Verdunsten des Filtrates im Vakuum über H_2SO_4 zuerst krystallisierende racem. Verbindung ab (LUTZ, Ж. **41**, 1559; *C.* **1910** I, 908). — F: 150—152°. $[\alpha]_D$: +34,5° (0,5 g Anilinsalz, gelöst in 7 ccm 1,37-n-Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt auf 20 ccm). — $Ag_2C_{10}H_9O_4N$. — **Anilinsalz** $C_{10}H_{11}O_4N + C_6H_7N$. Krystalle. F: 148° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D$ in Methylalkohol oder Äthylalkohol: —3,2°, in Pyridin: —7,0°, in Aceton: —11,0° (0,5 g Salz gelöst in 20 ccm Lösungsmittel). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Phenylasparaginanil (Syst. No. 3427) über.

Aktive (?) Anilinobernsteinsäure, aktive (?) N-Phenyl-asparaginsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-asparaginsäure-dianilid (S. 560) (dargestellt aus l-Asparagin durch Erhitzen mit Anilin; PIUTTI, Privatmitteilung) mit alkoh. Kali (PIUTTI, *G.* **14**, 474).

Inakt. Anilinobernsteinsäure, inakt. N-Phenyl-asparaginsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer konz. wäßr. Lösung von Brombernsteinsäure mit Anilin (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 151; LUTZ, Ж. **41**, 1563; *C.* **1910** I, 908). Neben anderen Produkten bei längerem Stehen einer wäßr. Lösung von saurem maleinsaurem Anilin (S. 119) (A., W., *A.* **239**, 146, 150; vgl. PERKIN, *B.* **14**, 2547; *Soc.* **39**, 561). Aus Anilinosuccinanil $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CH-CO \\ \qquad\;\; CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3427) und rauchender Salzsäure bei 100° (A., W., *A.* **239**, 156). — Kleine Krystalle; wird bei 121° teigig und schmilzt unter Zersetzung bei 131—132° (A., W.). Krystallisiert in Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser; schmilzt wasserfrei bei 140—142° (LUTZ). — $2C_{10}H_{11}O_4N + HCl + 2H_2O$ (A., W.). Monokline (HINTZE, LAIRD, *A.* **239**, 152; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 156) Prismen (aus Wasser).

Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Brombernsteinsäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. Anilin bei 100° (KUSSEROW, *A.* **252**, 168). — Flüssig. Kp: 214° (Zers.) (K.), 213—214° (HELL, POLIAKOFF, *B.* **25**, 650). Mischbar mit Alkohol und Äther (K.).

Monoamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_2H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Anilinosuccinimid (Syst. No. 3427) mit etwas Kalkmilch (KUSSEROW, *A.* **252**, 164). — Pulver. Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol wieder in das Anilinosuccinimid über. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3N_2)_2$. Krystalle (aus heißem Wasser).

Diamid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anilinosuccinimid (Syst. No. 3427) und alkoh. Ammoniak bei 100° (KUSSEROW, *A.* **252**, 164). — Blätter. F: 175°.

[l-Äpfelsäure]-monoanilid, N-Phenyl-l-malamidsäure, Malanilsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Malanil $\begin{matrix} HO\cdot HC\cdot CO \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3240) mit wäßr. Ammoniak (ARPPE, *A.* **96**, 111; vgl. indes TINGLE, BATES,

Am. Soc. **31**, 1239). — Krystallkörner. F: 145° (A.), 155° (Ti., Ba.). Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther (A.). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Weißer Niederschlag (A.).

[l-Äpfelsäure]-dianilid, N.N'-Diphenyl-l-malamid, Malanilid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. Anilin und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Äpfelsäure 2 Stdn. auf 175° (Bischoff, Nastvogel, *B.* **23**, 2040; vgl. Arppe, *A.* **96**, 106). — Krystallflitter (aus Alkohol). F: 196° (Walden, *Ph. Ch.* **17**, 250), 197° (Bi., N.), 198° (Guye, Babel, *C.* **1899** I, 467). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther (A.). $[\alpha]_D$: —101,1° (in 5%iger Pyridinlösung) (Gu., Ba.); $[\alpha]_D$: —60,66° (in Eisessig, c = 1,5) (W.). — Liefert mit PCl_5 in Benzol erst Anilinosuccinanil (Syst. No. 3427) und maleinsaures Anilin, dann Dichlormaleinsäuredianil $\begin{matrix} CCl \cdot CO \\ \| \\ CCl \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{matrix} > N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3202) (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 130, 132). Erzeugt mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid bei 145—150° Fumarsäuredianilid (S. 305) (Bi., N.; Bi., *B.* **24**, 2001).

Anilino-methyl-malonsäure-dimethylester, α-Anilino-isobernsteinsäure-dimethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Anilinomalonsäure-dimethylester (S. 507), Methyljodid und Natriummethylat bis zum Eintritt neutraler Reaktion (Conrad, Reinbach, *B.* **35**, 514). Durch Erwärmen von Methyl-brom-malonsäure-dimethylester (Bd. II, S. 631) mit Anilin (C., R.). — Krystalle (aus Äther, Benzol oder Alkohol). F: 97°.

Anilino-methyl-malonsäure-äthylester-amid, α-Anilino-isobernsteinsäure-äthylester-amid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst α-Anilino-α-cyan-propionsäureäthylester (s. u.) in kalter Schwefelsäure, gießt die Lösung in Wasser und neutralisiert unter Abkühlen mit NH_3 (Gerson, *B.* **19**, 2965). — Nadeln (aus Benzol). F: 86°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroin. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3, Alkohol, CO_2 und α-Anilino-propionsäure (S. 488).

Anilino-methyl-malonsäure-diamid, α-Anilino-isobernsteinsäure-diamid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Anilino-methyl-malonsäure-dimethylester (s. o.) und gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung (Conrad, Reinbach, *B.* **35**, 515). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 183°, schmilzt bei 187°.

Anilino-methyl-malonsäure-äthylester-nitril, α-Anilino-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Digerieren einer alkoholischen Lösung von α-Cyan-milchsäure-äthylester $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Bd. III, S. 441) mit Anilin bei 80° (Gerson, *B.* **19**, 2964). — Rhombische (Oebbecke, *B.* **19**, 2964) Würfel (aus Wasser); F: 101,5°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol (G.). — Geht durch kalte konz. Schwefelsäure in α-Anilino-isobernsteinsäure-äthylester-amid (s. o.) über (G.).

α-Anilino-α-methyl-bernsteinsäure, β-Anilino-brenzweinsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von 50 g β-Anilino-brenzweinsäure-äthylester-amid (s. u.) mit 75 g KOH und 200 g Wasser (Schiller-Wechsler, *B.* **18**, 1046; Reissert, *B.* **21**, 1362). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser) (Sch.-W.). Schmilzt bei 111° in seinem Krystallwasser; schmilzt wasserfrei bei 171° (Zers.) (R.). Krystallisiert aus heißen, sehr konz. Lösungen auch wasserfrei (Anschütz, *B.* **23**, 894). Unlöslich in Benzol, Aceton und Ligroin, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in heißem Chloroform (Sch.-W.). — Beim Erhitzen auf 170—180° wurden erhalten: Anilino-brenzweinsäure-anil $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) < \begin{matrix} CO - N \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3427), Citraconsäure-monoanilid (S. 308) und Citraconanil $CH_3 \cdot C < \begin{matrix} CO \cdot N \cdot C_6H_5 \\ CH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3202) (Reissert, Tiemann, *B.* **19**, 622; Reissert, *B.* **21**, 1385; *B.* **24**, 314; Anschütz, *B.* **23**, 895; *A.* **246**, 115; **261**, 138). β-Anilino-brenzweinsäure reduziert bei längerem Erhitzen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (Sch.-W.). — $CuC_{11}H_{11}O_4N + H_2O$. Hellbläulich-grüner, krystallinischer Niederschlag (Sch.-W.). — $CuC_{11}H_{11}O_4N + NH_3$. Hellgrün, krystallinisch (Sch.-W.).

α-Anilino-α-methyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-amid, β-Anilino-brenzweinsäure-äthylester-amid (von Schroeter, Kirnberger, *B.* **35**, 2078, als α-Anilido-brenzweinsäure-äthylester-amid bezeichnet) $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* β-Anilino-β-cyan-buttersäure-äthylester (S. 510) wird in kalte konz. Schwefelsäure eingetragen und diese Lösung nach mehrstündigem Stehen vorsichtig in kaltes Wasser gegossen; nach Neutralisieren mit NH_3 oder Soda scheidet sich das β-Anilino-brenzweinsäure-

äthylester-amid aus (SCHILLER-WECHSLER, *B.* 18, 1039; vgl. SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* 35, 2078). — Blättchen (aus Benzol). F: 109° (SCHR., KI.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin (SCH.-W.). Geht durch Erwärmen mit verd. Alkalien oder Säuren, ebenso bei längerem Kochen mit Wasser, Alkohol, Ammoniak oder Anilin in das Imid $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3427) über (SCH.-W.). Bei längerem Kochen mit Kalilauge entsteht β-Anilino-brenzweinsäure (S. 509) (SCH.-W.).

α-Anilino-α-methyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril, β-Anilino-β-cyan-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt eine äther. Lösung von β-Oxy-β-cyan-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 444) mit 1 Mol.-Gew. Anilin, zuletzt bei 70—80° (SCHILLER-WECHSLER, *B.* 18, 1039). Aus Acetessigester-anil (S. 518) und absol. Cyanwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* 25, 2023, 2068). — Dickes gelbes Öl. — Durch Stehenlassen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser unter Kühlung erhält man das entsprechende Amid (S. 509) (SCH.-W.; SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* 35, 2079); kühlt man nicht, so erhält man statt des Esteramids das Imid $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3427) (SCHR., K.; vgl. v. M., P., ST.).

α'-Oxy-α-äthyl-bernsteinsäure-dianilid, β-Äthyl-äpfelsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* In kleiner Menge, neben viel Äthylmalanil $\begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH—CO\\ HO\cdot CH—CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3240), beim Erhitzen von β-Äthyl-äpfelsäure (Bd. III, S. 450) mit Anilin (FICHTER, GOLDHABER, *B.* 37, 2382). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 203—204°; unlöslich in Wasser.

β-Acetoxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{17}H_{23}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von β-Oxy-α.α'-diäthyl-glutarsäure (Bd. III, S. 464) mit Acetylchlorid und Behandeln des entstandenen β-Acetoxy-α.α'-diäthyl-glutarsäureanhydrids in Benzol mit Anilin (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 644). — Krystalle (aus Benzol). F: 144°.

α-Oxy-maleinsäure-α-anilid und **α-Oxy-fumarsäure-α-anilid** $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ s. S. 531.

Anilinomethylen-malonsäure $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2H)_2$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (Phenyliminomethyl-malonsäure) ableiten lassen, s. S. 532.

β-Anilino-glutaconsäure $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot CO_2H):CH\cdot CO_2H$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $C_6H_5\cdot N:C(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (β-Phenylimino-glutarsäure) ableiten lassen, s. S. 533 und 534.

[3-Oxy-camphersäure]-α-anilid, w-Oxy-α-campheranilsäure[1] $C_{16}H_{21}O_4N = \begin{matrix}H_2C——C(CH_3)(CO_2H)\\ H_2C\cdot C(OH)(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 9 g Camphansäureanilid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2619) mit 30 ccm Alkohol und 18 g Kalilauge von 30% (AUWERS, SCHNELL, *B.* 26, 1530). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 151°, dabei in Camphansäureanilid übergehend. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin.

$$\begin{matrix}H_2C—C(CH_3)——CO\\ \quad C(CH_3)_2 \quad\\ H_2C—C(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)—O\end{matrix}$$

α-Anilinomethylen-glutaconsäure $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ bezw. ihre Derivate sind desmotrop mit α-Phenyliminomethyl-glutaconsäure $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (S. 535) bezw. ihren Derivaten.

Gallussäure-anilid, Gallanilid $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Man sättigt ein Gemisch aus 20 g Anilin und 150 ccm Wasser mit SO_2, fügt darauf 25 g Tannin

[1]) Bezifferung von „Camphersäure" in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 745.

(Syst. No. 4776) hinzu und erhitzt 12 Stdn. lang auf 90—120° (SCHIFF, *A*. **272**, 234). Durch Erwärmen von Anilin mit Tannin auf 150—180° und oft wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (CAZENEUVE, *Bl*. [3] **9**, 847). Durch Erhitzen von Gallussäureamid (Bd. X, S. 487) mit 2 Tln. Anilin im SO_2-Strom auf 184° (GNEHM, GANSSER, *J. pr*. [2] **63**, 82). — Blätter mit 1 H_2O (aus SO_2-haltigem Wasser) (SCH.); Blättchen und Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol) (CA.). F: 205° (CA.), 207° (SCH.). Löslich bei 15° in 500 Tln. kalten Wassers (CA.); ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig (SCH.), unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (CA.). — Bei Einw. von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodiäthylanilin auf Gallussäureanilid entsteht der blaue Oxazin-Farbstoff Gallanilviolett (*Schultz, Tab*. No. 639). — $Zn(C_{13}H_{10}O_4N)_2$. Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol (CA.). — $ZnC_{13}H_8O_4N$. Niederschlag, unlöslich in Wasser (CA.). — $Zn_3(C_{13}H_8O_4N)_2$. Niederschlag (CA.). — $PbC_{13}H_8O_4N$. Niederschlag (CA.). — $BiC_{13}H_8O_4N$. *B*. Wird wasserfrei erhalten aus Wismutgallussäure und Anilin bei 100°; wasserhaltig (mit 2 H_2O): aus Wismuthydroxyd und Gallanilid in Wasser bei 80° (THIBAULT, *Bl*. [3] **29**, 533), aus Wismutnitrat und Gallanilid in verd. Essigsäure (CA., *Bl*. [3] **9**, 852). Wasserfrei: rotbraunes krystallinisches Pulver; zersetzt sich gegen 200° ohne zu schmelzen; unlöslich in kalter Essigsäure und den neutralen Lösungsmitteln; D°: 3,24 (THI.). Dihydrat: hellgelbes krystallinisches Pulver; D°: 2,28; wird zwischen 100° und 110° wasserfrei; gleicht im übrigen dem wasserfreien Produkt (THI.). — Anilinsalz $2C_6H_7N + C_{13}H_{11}O_4N$. Prismen (aus Alkohol) (CA., *Bl*. [3] **9**, 851).

Triacetylgallussäure-anilid $C_{19}H_{17}O_7N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B*. Durch Erwärmen von Gallussäureanilid mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A*. **272**, 236; CAZENEUVE, *Bl*. [3] **9**, 849). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161—162° (SCHIFF, *A*. **277**, 206), 160—161° (CA.).

Tribenzoylgallussäure-anilid $C_{34}H_{23}O_7N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$. *B*. Aus Gallussäureanilid und Benzoylchlorid bei 120° (CAZENEUVE, *Bl*. [3] **9**, 849). — Nädelchen (aus Toluol). F: 181°.

Tricarbomethoxy-gallussäure-anilid, Gallussäureanilid-$O^3.O^4.O^5$-tris-carbonsäuremethylester $C_{19}H_{17}O_{10}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3)_3$. *B*. Aus dem Tricarbomethoxygalloylchlorid (Bd. X, S. 487) in Äther mit Anilin (E. FISCHER, *B*. **41**, 2887). — Nädelchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 175—176° (korr.). Leicht löslich in Aceton, in heißem Essigester und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther.

Dibromgallussäure-anilid $C_{13}H_9O_4NBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6Br_2(OH)_3$. *B*. Man übergießt allmählich 24,5 g Gallussäureanilid mit einem Gemisch aus 32,5 g Brom und 100 g $CHCl_3$ und läßt 1 Tag an der Luft stehen (CAZENEUVE, *Bl*. [3] **11**, 323). — Wasserfreie Nadeln (aus Methylalkohol). Krystalle mit 3 H_2O (aus Wasser); diese werden bei 100° wasserfrei. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Verbindet sich mit HBr. — Beim Versetzen einer Lösung des Anilids in wäßr. Alkohol mit Zinkacetat entsteht ein blauer Niederschlag, der an der Luft rasch indigblau wird und dann der Zusammensetzung $C_{13}H_7O_6NBr_2Zn$ entspricht (CAZENEUVE, *Bl*. [3] 11, 497).

Triacetyl-dibromgallussäure-anilid $C_{19}H_{15}O_7NBr_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6Br_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B*. Beim Kochen von Dibromgallussäure-anilid mit Essigsäureanhydrid (CAZENEUVE, *Bl*. [3] **11**, 324). — Krystalle (aus essigsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung. Löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin.

[3-Oxy-phthalsäure]-monoanilid $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B*. Aus [3-Oxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532) und Anilin (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc*. **91**, 112). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145° (Zers.).

[3-Methoxy-phthalsäure]-monoanilid $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B*. Aus 1 g [3-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532) in heißem Toluol mit 0,52 g Anilin (B., R., W., *Soc*. **91**, 110). — Farblose Platten (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 164° unter Bildung des Anils $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 <\!\!{}^{CO}_{CO}\!\!> N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3240).

[4-Oxy-phthalsäure]-monoanilid $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B*. Aus dem [4-Oxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532) in Aceton beim Erhitzen mit Anilin (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc*. **91**, 101). — Hellgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 260° unter Übergang in das Anil (Syst. No. 3240).

[4-Methoxy-phthalsäure]-monoanilid $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B*. Aus 10 g [4-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532) und 4,7 g Anilin in Benzol beim Erwärmen (B., W., *Soc*. **91**, 104). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148—149°; unlöslich in Alkohol.

[3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure]-anilid-(1) $C_{14}H_8O_4NBr_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anil des Tribromoxyphthalsäureanhydrids (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2532) mit überschüssiger verd. Natronlauge (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 245). — Weißes krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 110—120°, erstarrt dann und schmilzt bei 240° von neuem. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Äther. — Geht leicht wieder in das Anil über, z. B. beim Umkrystallisieren aus Benzol.

[Formel: Br, Br—, HO—, Br am Benzolring; —C(:N·C_6H_5)>O, —CO]

[2-Oxy-5-methyl-isophthalsäure]-dianilid, [4-Oxy-uvitinsäure]-dianilid[1] $C_{21}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-uvitinsäure-dichlorid (Bd. X, S. 514) und Anilin (ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 359). — Prismen (aus Aceton). F: 238°. Verwittert an der Luft.

[α-Äthoxy-β-phenäthyliden]-malonsäure-anilid-nitril, β-Äthoxy-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-anilid $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CN):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim kurzen Kochen von β-Äthoxy-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester (Bd. X, S. 523) mit überschüssigem Anilin (SMITH, THORPE, *Soc.* **91**, 1906). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 85°.

Triacetyl-galaktonsäureanilid-monochlorhydrin („Triacetyl-chlorgalaktonsäure-anilid") $C_{18}H_{22}O_8NCl$, vielleicht $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das aus Galaktonsäurelacton und Acetylchlorid erhältliche Lacton $(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_5H_6Cl<^{O}_{CO}$ (Syst. No. 2548) wird in Anilin gelöst und die Lösung bei 30° stehen gelassen (RUFF, FRANZ, *B.* **35**, 947). — Nadeln (aus Petroläther + absol. Alkohol). F: 187,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +20,2° in Alkohol (c = 6,043).

Maltosaccharinsäure-anilid (Isosaccharinsäure-anilid) $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. des Lactons der α.β.δ.ε-Tetraoxy-pentan-β-carbonsäure (Isosaccharin) (Syst. No. 2548) mit 3 Tln. Anilin bis zum Sieden (SOROKIN, *J. pr.* [2] **37**, 318). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

[d-Weinsäure]-monoanilid, N-Phenyl-d-tartramidsäure, d-Tartranilsäure $C_{10}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt d-Weinsäure (Bd. III, S. 481) und Anilin in äquimolekularen Mengen 3—4 Stdn. auf 140—150° und verseift dann das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Kalilauge (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1240). Beim Schmelzen von saurem Anilin-d-tartrat (S. 119) (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2047; POLIKIER, *B.* **24**, 2959; ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566). Bei 1/4-stdg. Kochen von Tartranil (Syst. No. 3241) mit Ammoniak (ARPPE, *A.* **93**, 355). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (AR.). — $AgC_{10}H_{10}O_5N$ (AR.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_5N)_2$ (AR.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{10}H_{11}O_5N$. *B.* Aus Tartranilsäure und Anilin in 50%igem Alkohol bei 100° (T., B.). Krystalle. F: 149—150°.

[d-Weinsäure]-äthylester-anilid, [d-Tartranilsäure]-äthylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. des Diäthylesters der d-Weinsäure (Bd. III, S. 512) mit 6 Mol.-Gew. Anilin, neben Tartranilid (TINGLE, *Am.* **24**, 53). — Tafeln (aus Wasser). F: 151—152°. Löslich in heißem Wasser.

[d-Weinsäure]-dianilid, N.N'-Diphenyl-d-tartramid, d-Tartranilid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)—]_2$. *B.* Beim längeren Erhitzen von saurem Anilin-d-tartrat (S. 119) auf 140—150°, neben Tartranil (Syst. No. 3241); man entzieht letzteres der Schmelze durch Auskochen mit Wasser (ARPPE, *A.* **93**, 352). Neben Tartranilsäureäthylester beim 2-stdg. Kochen von [d-Weinsäure]-diäthylester mit 6 Mol.-Gew. Anilin (TINGLE, *Am.* **24**, 53). — *Darst.* Man trägt d-Weinsäure allmählich in 5 Tle. siedendes Anilin ein und destilliert das überschüssige Anilin ab (POLIKIER, *B.* **24**, 2959). — Prismen (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Alkohol). F: 250° (Zers.) (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467; FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1355), 255—256° (Zers.) (TI.), 263—264° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 138). Unlöslich in

[1]) Bezifferung von „Uvitinsäure" in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 864.

Wasser, wenig löslich in Äther und kochendem Alkohol (AR.), sehr wenig in Benzol, Eisessig, leicht in Pyridin (FRA., SL.). $[\alpha]_D^{15}$: $+259^0$ (1 g in 19 g Pyridin) (GU., BA.); $[\alpha]_D^{20}$: $+246,5^0$ (in Pyridin; p = 5,421), $+200^0$ (in Methylalkohol; p = 0,0803) (FRA., SL.). — Beim Erhitzen für sich auf 260—270° oder mit $ZnCl_2$ auf 270—280° entstehen α.α'-Dianilino-bernsteinsäure-dianilid (F: 220°) (S. 561), Indol (Syst. No. 3069), CO_2, CO und H_2O (Po., *B.* **24**, 2955). Bei der Nitrierung mit HNO_3 in Gegenwart von Oxalsäure entsteht [d-Weinsäure]-bis-[3-nitro-anilid] (Syst. No. 1671) (TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1314, 1318). Wird in alkal. Lösung beim Kochen nicht verändert (AR.). Liefert, in Benzol suspendiert, mit PCl_5 Anilinomaleinsäureanil $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot CO \\ \quad\;\; HC\cdot CO \end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\!:\!C\!-\!CO \\ \qquad\;\; H_2C\!-\!CO \end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3237) und Dichlor-maleinsäuredianil $\begin{array}{l} ClC\cdot CO \\ ClC\cdot C\!:\!N\cdot C_6H_5 \end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3202) (BI., W.).

[Monoacetyl-d-weinsäure]-dianilid $C_{18}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Lösen von Diacetylweinsäureanhydrid (Syst. No. 2549) in viel überschüssigem Anilin bei mäßiger Wärme und mehrtägiges Stehenlassen (COHEN, HARRISON, *Soc.* **71**, 1060). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

[Diacetyl-d-weinsäure]-dianilid $C_{20}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)—]_2$. *B.* Beim Kochen von [d-Weinsäure]-dianilid mit Essigsäureanhydrid (POLIKIER, *B.* **24**, 2960). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214—215° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 138). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton (B., W.).

[Diacetyl-d-weinsäure]-bis-acetylanilid, Tetraacetyl-d-tartranilid $C_{24}H_{24}O_8N_2 = [C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)—]_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 3 g [d-Weinsäure]-dianilid mit 5 g Acetylchlorid auf 140° (POLIKIER, *B.* **24**, 2960). — Nadeln mit 2 Mol. C_2H_6O (aus Alkohol), die bei 137° schmelzen.

Dianilid der inaktiven nicht spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure, [Meso-α.α'-dioxy-adipinsäure]-dianilid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2—]_2$. *B.* Man kocht Meso-α.α'-dioxy-adipinsäure (Bd. III, S. 533) 7 Stdn. mit Anilin (LE SUEUR, *Soc.* **93**, 724). — Tafeln (aus Alkohol). F: 216°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, schwer löslich in Alkohol.

Dianilid der inaktiven spaltbaren α.α'-Dioxy-adipinsäure, [rac.-α.α'-Dioxy-adipinsäure]-dianilid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2—]_2$. *B.* Beim 7-stdg. Kochen von racemischer α.α'-Dioxy-adipinsäure (Bd. III, S. 533) mit Anilin (LE S., *Soc.* **93**, 720). — Tafeln (aus Alkohol). F: 186°. Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Aceton.

[l-Chinasäure]-anilid $C_{13}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_7(OH)_4$. *B.* Beim Erhitzen von l-Chinasäure (Bd. X, S. 535) mit überschüssigem Anilin auf 180° (HESSE, *A.* **110**, 342) bezw. 140° (KNÖPFER, *Ar.* **245**, 79). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Äther-Alkohol); wird bei 90° wasserfrei (H.). Schmilzt wasserfrei bei 174° (H.), 183° (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (H.).

[d-Glykonsäure]-anilid $C_{12}H_{17}O_6N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g d-Glykonsäure (Bd. III, S. 542) mit 5 g Anilin, 50 g Wasser und der zur Lösung der Base nötigen Menge Essigsäure auf dem Wasserbade, wobei die Flüssigkeit auf 25 ccm konzentriert wird (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* **22**, 2736). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in kaltem Wasser.

[d-Galaktonsäure]-anilid $C_{12}H_{17}O_6N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen der d-Galaktonsäure (Bd. III, S. 549) mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin oder beim 3-stdg. Erhitzen der $CaCl_2$-Verbindung des Äthylesters der d-Galaktonsäure (Bd. III, S. 549) mit überschüssigem Anilin (KOHN, *M.* **16**, 342). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 210°.

α-Anilino-äthan-α.α.β-tricarbonsäure-trimethylester, [α-Anilino-α-carboxy-bernsteinsäure]-trimethylester $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CO_2\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man bromiert Äthan-α.α.β-tricarbonsäure-trimethylester (Bd. II, S. 813) in äther. Lösung und erwärmt den bromierten Ester mehrere Tage gelinde mit der berechneten Menge Anilin (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 518). Durch mehrtägiges Erwärmen von Anilinomalonsäure-

dimethylester (S. 507), Natriummethylat und Chloressigsäuremethylester in methylalkoholischer Lösung (C., R., *B.* **35**, 517). — Krystalle (aus Methylalkohol). Das aus Anilinomalonsäuredimethylester, Natriummethylat und Chloressigester dargestellte Präparat schmolz bei 95°, das aus bromiertem Äthan-α.α.β-tricarbonsäure-trimethylester und Anilin dargestellte bei 78—79°.

β-Anilino-propan-α.α.γ-tricarbonsäure-triäthylester, [β-Anilino-α-carboxy-glutarsäure]-triäthylester $C_{18}H_{25}O_6N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Isoaconitsäure-triäthylester (Bd. II, S. 848) und Anilin in Äther bei etwa 8-tägigem Stehen in der Kälte (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 414). — Gelbbraunes Öl. Färbt sich mit $FeCl_3$ schwärzlich. — Spaltet bei 150° Malonester ab und liefert in der Hitze mit Anilin Malonanilid. — $C_{18}H_{25}O_6N + HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 160°, wird wieder fest und zeigt dann den Schmelzpunkt 176—177°. In trocknem Zustand ziemlich beständig; wird durch Wasser zersetzt.

β-Anilino-propan-α.β.γ-tricarbonsäure, β-Anilino-tricarballylsäure $C_{12}H_{13}O_6N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CO_2H)(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen der Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$—CO / CH_2———CO >NH (Syst. No. 3442) mit ca. 12%iger Natronlauge (SCHROETER, *B.* **38**, 3183). — Krystalle (aus Wasser) mit 1 H_2O. Verliert das Wasser bei 90° unter vermindertem Druck. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 161—162°, die wasserfreie bei 169° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren und Alkalien. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Anilin ab.

β-Anilino-propan-α.γ-bis-carbonsäureäthylester-β-carbonsäureamid, β-Anilino-β-aminoformyl-glutarsäure-diäthylester, β-Anilino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid $C_{16}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CO\cdot NH_2)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Lösen von β-Anilino-β-cyan-glutarsäure-diäthylester (s. u.) in dem 4—5-fachen Gewicht gut gekühlter konz. Schwefelsäure und Eintropfen der Lösung nach einigen Minuten in Wasser (SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* **35**, 2082). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. — Wird durch alkoh. Natriumäthylat oder beim Erwärmen mit nicht zuviel überschüssiger Natronlauge in β-Anilino-tricarballylsäureimid $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO$ / CH_2———CO >NH (Syst. No. 3442) umgewandelt.

β-Anilino-propan-α.γ-bis-carbonsäureäthylester-β-carbonsäurenitril, β-Anilino-β-cyan-glutarsäure-diäthylester, β-Anilino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-nitril $C_{16}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CN)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim 2-tägigen Stehen von β-Phenylimino-glutarsäure-diäthylester (S. 533) mit wasserfreier Blausäure (SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* **35**, 2081). — Krystalle (aus Petroläther). F: 29°. — Löst sich unverändert in konz. Salzsäure. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht β-Anilino-β-aminoformyl-glutarsäure-diäthylester und dann die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO$ / CH_2———CO >NH (Syst. No. 3442).

Citronensäure-dianilid $C_{18}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt eine absolut-äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetylcitronensäureanhydrid (Syst. No. 2625) in eine Lösung von 2½ Mol.-Gew. Anilin in wasserfreiem Äther tropfen und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser oder erwärmt es mit einer äther. Anilinlösung auf den Siedepunkt des Äthers (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* **61**, 1006). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Acetylcitronensäureanhydrid mit mehr als 4 Mol.-Gew. Anilin in Äther (neben anderen Produkten) (BERTRAM, *B.* **38**, 1623) oder mit 2 Mol.-Gew. Anilin, gelöst in $CHCl_3$ (KLINGEMANN, *B.* **22**, 985). Beim Kochen von Citronensäure-anil-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot(HO)C<^{CO}_{CH_2\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3372) mit konz. Ammoniak (PEBAL, *A.* **82**, 89). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 181° (Zers.) (BE.), 183° (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* **61**, 1007), 184° (K.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser (BE.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Citronensäure-anil-anilid, beim Erhitzen auf 180—200° unter 12 mm Druck Citraconanil (Syst. No. 3202) und eine in Tafeln vom Schmelzpunkt 115° krystallisierende Verbindung; bei weiterem Erhitzen der rückständigen Masse entsteht eine Verbindung $C_{11}H_9O_2N$ [gelbgrüne Blättchen aus Benzol; F: 235—237°; ziemlich löslich in Eisessig, Phenol] (BE.). Geht beim Erhitzen mit Anilin in Citranilid (s. u.) über (P., *A.* **98**, 89). — $KC_{18}H_{17}O_5N_2$. Nadeln (BE.). — $AgC_{18}H_{17}O_5N_2$ (P., *A.* **82**, 90). — $Ba(C_{18}H_{17}O_5N_2)_2$ (bei 80°). Amorpher Niederschlag (P., *A.* **82**, 90). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{18}H_{18}O_5N_2$. Blättchen (P., *A.* **82**, 90); Nadeln; F: 152° (BE.).

Citronensäure-trianilid, N.N'.N''-Triphenyl-citramid, Citranilid $C_{24}H_{23}O_4N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim längeren Erhitzen von Anilin und

Citronensäure auf 140—150°, neben Citronensäureanil (Syst. No. 3372) und Citronensäure-anil-anilid (Syst. No. 3372); man kocht mit Wasser aus, wodurch Citronensäureanil in Lösung geht; die zurückbleibenden Krystalle löst man in konz. Alkohol, aus der alkoh. Lösung scheiden sich Citronensäuretrianilid in Prismen und Citronensäure-anil-anilid in sechsseitigen Blättchen aus (PEBAL, *A.* **82**, 85). Beim Erhitzen von Citronensäuredianilid mit Anilin (P., *A.* **98**, 89). — Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol (P., *A.* **82**, 86). — Gibt bei Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,46) Citronensäure-tris-[3-nitro-anilid] (Syst. No. 1671) (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1591, 1594; vgl. T., BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1314, 1318).

β.γ.δ.ε.ζ-**Pentaoxy-α-anilino-önanthsäure-nitril, [d-Glykose]-anil-hydrocyanid** $C_{13}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man läßt eine wäßr. Lösung von [d-Glykose]-anil (S. 229) mit überschüssiger verdünnter Blausäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **27**, 1288). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166—168° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther. — Kalte, sehr verdünnte Natronlauge spaltet allmählich in Ammoniak und die entsprechende Pentaoxy-anilino-önanthsäure, die als Phenylhydrazid $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Syst. No. 2065) isoliert wurde.

β.γ.δ.ε.ζ-**Pentaoxy-α-anilino-önanthsäure-nitril, [d-Galaktose]-anil-hydrocyanid** $C_{13}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Galaktose]-anil (S. 229) und überschüssiger, wäßriger Blausäure im geschlossenen Rohr auf 40° (v. M., P., ST., *B.* **27**, 1288). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 138° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$, Petroläther.

β.γ.δ.ε-**Tetraoxy-α-anilino-α-oxymethyl-n-capronsäure-nitril, [d-Fructose]-anil-hydrocyanid** $C_{13}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CN)(CH_2 \cdot OH)[CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Fructose]-anil (S. 229) und wäßr. Blausäure im geschlossenen Rohr auf 40° (v. M., P., ST., *B.* **27**, 1288). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Schleimsäuredianilid (Mucanilid) $C_{18}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylesters der Schleimsäure (Bd. III, S. 585) mit überschüssigem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 141). Beim Erhitzen von schleimsaurem Anilin (S. 120) auf 115—120° (K.). — Blättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in verd. Mineralsäuren.

β-**Anilino-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylester, *β*-Anilino-α.α'-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester** $C_{21}H_{29}O_8N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) und 3—5 Mol.-Gew. Anilin in eisgekühlter ätherischer Lösung (GUTHZEIT, *B.* **30**, 1757). — Prismen (aus Petroläther). F: 46—47°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich. Besitzt schwach basische Eigenschaften. Färbt sich in konz. Schwefelsäure mit $FeCl_3$ gelb, mit $K_2Cr_2O_7$ schmutzig bräunlich. — Spaltet sich bei Einw. von Anilin oder Wasserdampf in Malonsäurediäthylester und Anilinomethylenmalonsäure-diäthylester (S. 532).

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren.

Dianilinoessigsäure $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$. Als solche wird von OSTROMYSSLENSKI (*B.* **41**, 3029) die von HELLER (*A.* **332**, 255, 277) als Anilinsalz der Phenylimino-essigsäure beschriebene Verbindung aufgefaßt (s. u.) (vgl. dagegen H., *B.* **41**, 4266).

Phenylimino-essigsäure, Glyoxylsäure-anil $C_8H_7O_2N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Glyoxylsäure oder Diacetoxyessigsäure (erhalten durch Kochen von dichloressigsaurem Kalium mit Kaliumacetat) und essigsaurem Anilin in wäßr. Lösung (HELLER, *A.* **332**, 255, 277; *B.* **41**, 4266; *A.* **375** [1910], 286; vgl. BÖTTINGER, *B.* **11**, 1559; *A.* **198**, 222; OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3030). — Die freie Säure ist nicht isolierbar, sie wandelt sich in α-[Diaminostilbendicarbonsäure] (Syst. No. 1908) um (H., *A.* **332**, 255, 278). — Anilinsalz $C_8H_7O_2N + C_6H_7N$ (vgl. hierzu die Bemerkung bei Dianilinoessigsäure). Farblose Nadeln. F: 92—93°; schwer löslich in Alkohol, Benzol (H., *A.* **332**, 277). Spaltet beim Lösen in kalter Sodalösung 1 Mol. Anilin ab (H., *B.* **41**, 4266). Geht beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 50—60° in Bis-[4-amino-phenyl]-essigsäure (Syst. No. 1907) über (O.).

Dianilinoessigsäure-anilid(?), Dianilinoacetanilid(?) $C_{20}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$ (?). B. Beim Erhitzen von Dichloracetanilid (S. 244) mit Anilin auf dem Wasserbade (HELLER, *A.* **332**, 250, 261). — Nadeln (aus Methylalkohol durch Wasser). Sintert bei 137°, schmilzt bei 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Benzol, Chloroform, Essigester, Äther, Ligroin. Löslich in 50°/₀iger Essigsäure und in verd. Salzsäure. — Zeigt mit H_2SO_4 + Dichromat eine blaurote Färbung.

Oximino-essigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin], N.N'-Diphenyl-isonitrosoacetamidin $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* In die auf 90—100° erhitzte Mischung von salzsaurem Hydroxylamin, Wasser und Anilin trägt man unter Umrühren Chloralhydrat ein (GEIGY & Co., D. R. P. 113848; *C.* **1900** II, 927). — Schwach gelbliches krystallinisches Pulver. F: 131—132°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, verd. Säuren und Ätzalkalien (G. & Co., D. R. P. 113848). — Beim Eintragen in 40—50° warme konz. Schwefelsäure entsteht Isatin-α-anil (Syst. No. 3206) (G. & Co., D. R. P. 113981; *C.* **1900** II, 929).

α-Phenylimino-propionsäure, Brenztraubensäure-anil bezw. **α-Anilino-acrylsäure** $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. B. Aus Anilin und Brenztraubensäure in Äther (BÖTTINGER, *A.* **188**, 336; **263**. 126; SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 463, 465). — Die reine Säure ist weiß (OTT, *M.* **26**, 346). Krystallinisch (B.; S.). Schmilzt unter Zersetzung bei 122° (B., *A.* **263**, 126; O.), 127—128° (S.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Essigester (S.), sehr wenig in Chloroform (B., *A.* **263**, 126). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit charakteristischer weinroter Farbe; die Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser (S.). — Beim Kochen mit Wasser werden CO_2 (B., *A.* **188**, 337), Anilin und 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3258) gebildet (S.). Die letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Stehen oder beim Kochen einer alkoh. Lösung (S.). Brenztraubensäure-anil liefert beim Bromieren in Chloroform die Verbindung $C_{15}H_{13}O_2N_2Br_3$ (s. u.) (B., *A.* **263**, 126). Konzentrierte Schwefelsäure gibt nach längerer Einw. bei 30° 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) und etwas α-Phenylimino-γ-anilino-n-valeriansäure (B., *A.* **265**, 254; S., *A. ch.* [7] **9**, 456, 467). — $Ba(C_9H_8O_2N)_2$. Krystallinisch. In Wasser äußerst leicht löslich; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (B., *A.* **188**, 337).

Verbindung $C_{15}H_{13}O_2N_2Br_3$. B. Aus Brenztraubensäure-anil und Brom in $CHCl_3$ (BÖTTINGER, *A.* **263**, 126). — Nadeln (aus Alkohol). Schmeckt metallisch und intensiv bitter. F: 264° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol; leicht löslich in verd. Natronlauge. — Beständig gegen siedende verd. Natronlauge.

Brenztraubensäure-anilid $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist in Aceton ebullioskopisch bestimmt (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 76). — B. Beim Eingießen des Brenztraubensäure-phenylimid-chlorids (S. 517) in viel Wasser (NEF, *A.* **270**, 299). Man trägt allmählich 2 Mol.-Gew. PCl_5 in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Milchsäureanilid (S. 490) in der 10-fachen Menge Benzol ein, erwärmt vorsichtig bis zur Lösung, neutralisiert mit wäßriger Sodalösung und läßt stehen; die abfiltrierte Benzollösung trocknet man mit $CaCl_2$, filtriert und läßt verdunsten (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 75). Durch Oxydation von 1-Phenyl-5-oxy-4-methyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3872) mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (DIMROTH, *B.* **35**, 4056). Aus 10 g Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids (Syst. No. 3051) und 10 ccm Anilin, unter stürmischer Entwicklung von CO_2 (WOHL, OESTERLIN, *B.* **34**, 1146). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol), Tafeln (aus Ligroin). F: 104° (N.). Sublimierbar (B., W.). 1 l heißes Wasser löst 7 g; kaum löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, ziemlich wenig in Äther, leicht in Chloroform, sehr reichlich in heißem Alkohol (N.). — Zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 252° (B., W.). Läßt sich durch Auflösen in verd. Natronlauge und Wiederfällen mit Salzsäure in die dimere Verbindung $(C_9H_9O_2N)_2$ (s. u.) überführen (B., W.).

Dimeres Brenztraubensäureanilid $C_{18}H_{18}O_4N_2$ =

$C_6H_5 \cdot N\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}C(OH)(CH_3) \cdot CO\\ CO \cdot C(OH)(CH_3)\end{smallmatrix}\!\!>\!\!N \cdot C_6H_5$ (?). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch bestimmt (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 79). Zur Konstitution s. WOHL, LIPS, B. **40**, 2313. — B. Aus Brenztraubensäureanilid durch Lösen in verd. Natronlauge (NEF, *A.* **270**, 300; B., WA.; WO., L.). Durch Eindampfen einer Lösung von Brenztraubensäureanilid in konzentriertem wäßrigem Ammoniak (WOHL, OESTERLIN, *B.* **34**, 1147). — Prismen (aus Alkohol). F: 209°; schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, CS_2 und Ligroin; leicht löslich in Eisessig, heißem Alkohol sowie in konz. Mineralsäuren; löslich in Alkalien (B., WA.), und zwar unter Neutralisation von 2 Mol. Alkali (WO., L.). — Geht beim Erhitzen in Brenztraubensäureanilid über (B., WA.). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (B., WA.).

Verbindung $C_{21}H_{23}O_6N_2P = C_9H_9O_6P + 2C_6H_5 \cdot NH_2$ aus Brenztraubensäure, Phosphorwasserstoff und Anilin s. Bd. III, S. 614.

Brenztraubensäure-anilidoxim $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus α-Chlor-α-isonitroso-aceton (Bd. III, S. 620) und Anilin

in äther. Lösung (PONZIO, CHARRIER, G. 37 II, 70). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 119°. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Äther, unlöslich in Petroläther.

Brenztraubensäure-methylanilid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (WOHL, LIPS, B. 40, 2314). — B. Aus dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids (Syst. No. 3051) und Methylanilin in Benzol bei Zimmertemperatur (W., L.). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 152—153°. Sehr leicht löslich in Chloroform; löslich in Benzol und Äther. Gibt mit $FeCl_3$ keine Reaktion. Wird im Gegensatz zum Brenztraubensäureanilid durch Auflösen in Alkali und Fällen mit Säure nicht verändert.

Brenztraubensäure-phenylimid-chlorid $C_9H_8ONCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CO\cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 10 g Phenylisocyanid (S. 191) mit 8,2 g Acetylchlorid (NEF, A. 270, 295). — Gelbes, süß, aber scharf riechendes Öl. Kp_{30}: 136°. — Wird von Wasser in HCl und Brenztraubensäureanilid zerlegt, während verd. Natronlauge wesentlich in Phenylisocyanid, Essigsäure und HCl spaltet. Alkohol erzeugt salzsaures N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236).

β.β-Dianilino-propionsäure-nitril $C_{15}H_{15}N_3 = (C_6H_5\cdot NH)_2CH\cdot CH_2\cdot CN$. B. Bei 20-stdg. Erhitzen von Cyanacetaldehyd (Bd. III, S. 628) mit überschüssigem Anilin im geschlossenen Rohr auf 300—320° (CHAUTARD, A. ch. [6] 16, 181). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 113°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff. — $C_{15}H_{15}N_3 + HCl$. Schüppchen. — Chloroplatinat. Gelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

β-Phenylimino-propionsäure, Malonaldehydsäure-anil bezw. **β-Anilino-acrylsäure** $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. B. Entsteht neben Phenylimino-bernsteinsäure-monoanilid (Anilino-maleinanilsäure) (S. 531) und Phenylimino-succinanil (Anilino-maleinanil) (Syst. No. 3237) beim Kochen von 1 Mol.-Gew. hochschmelzender Dibrombernsteinsäure (Bd. II, S. 623) mit 6 Mol.-Gew. Anilin unter Zusatz von Wasser (REISSERT, B. 26, 1759, 1760; vgl. B. 20, 3106). — Krusten. Färbt sich bei ca. 140° dunkel, sintert bei 150° und schmilzt unter Zersetzung bei 160°; äußerst leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in Äther, noch schwerer in Benzol und Ligroin, ziemlich löslich in kaltem Wasser; löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren (R., B. 26, 1761). — Sehr zersetzlich (R., B. 26, 1761). — $NaC_9H_8O_2N$. Undeutliche Kryställchen (aus 80°/₀igem Alkohol) (R., B. 26, 1762). Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, B. 26, 1762.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Man versetzt eine Lösung von Anilin in verd. Essigsäure mit einer Lösung von Natriumformylessigester (v. PECHMANN, B. 25, 1051). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln; löslich in konz. Salzsäure. — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotgelb gefärbt.

Nitril, Cyanacetaldehyd-anil bezw. **[β-Cyan-vinyl]-anilin** $C_9H_8N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CN$. B. Aus Anilin und Cyanacetaldehyd (Bd. III, S. 628) (CLAISEN, B. 36, 3666). — Krystalle. F: 124°.

α-Nitro-β-phenylimino-propionsäure-nitril, Nitrocyanacetaldehyd-anil bezw. **α-Nitro-β-anilino-acrylsäure-nitril** $C_9H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(:NO_2H)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(NO_2)\cdot CN$. B. Aus Nitromalondialdehyd-anil-oximacetat (S. 203) durch Kochen mit BECKMANNscher Mischung (HILL, HALE, Am. 29, 270). Aus Nitrocyanacetaldoxim (Bd. III, S. 628) und salzsaurem Anilin in alkal. Lösung (H., H.). Aus 4-Nitro-isoxazol (Syst. No. 4192) und Anilin in alkoh. Lösung (H., H.). — Gelbe Prismen (aus Eisessig oder Essigester). F: 215—216° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser. Unverändert löslich in kalter verd. Natronlauge. — Wird durch heiße oder konz. Natronlauge unter Bildung von Anilin zersetzt.

α-Chlor-α-[phenyliminomethoxy]-buttersäure-anilid $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl(O\cdot CH:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Beim Kochen von n.α-Dichlor-buttersäure-anilid mit Sodalösung oder einfacher, indem man auf das durch Zusammenreiben von 1 Mol.-Gew. Äthylmalonsäure mit 1 Mol.-Gew. Anilin in absol. Äther dargestellte saure äthylmalonsaure Anilin die dreifach molekulare Menge PCl_5 in Benzol einwirken läßt und das Produkt mit Sodalösung kocht (RÜGHEIMER, SCHRAMM, B. 21, 303). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101,5° bis 104,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Ligroin. — Bleibt nach 3-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170—180° unverändert. Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Kalilauge unter Bildung von Phenylisocyanid.

β-Phenylimino-buttersäure-methylester, Acetessigsäure-methylester-anil bezw. **β-Anilino-crotonsäure-methylester** $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. B. Aus Acetessigsäuremethylester und Anilin (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1968). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 51° (C., L.). — Wird durch rasches und kurzes Erhitzen auf 240—250° in 4-Oxy-2-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) und Wasser

zerlegt (C., L.; Stark, *B.* **40**, 3431). Liefert mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Pyridin β-Anilino-α-chloracetyl-crotonsäure-methylester (S. 525) (Benary, *B.* **42**, 3919).

β-Phenylimino-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-anil bezw. **β-Anilino-crotonsäure-äthylester** $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetessigester mit Anilin auf dem Wasserbade (Conrad, Limpach, *B.* **20**, 944; Knorr, *B.* **20**, 1397; *A.* **236**, 73). — Dickes Öl. — Zerfällt beim Erhitzen auf 240° in Aceton, Äthylalkohol, N.N'-Diphenyl-harnstoff, 4-Oxy-2-methyl-chinolin und wenig N-Phenyl-α.α'-dimethyl-γ-pyridon-β-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 3366) (C., L.). Wird durch Säuren und Alkalien leicht in Anilin und Acetessigester zerlegt (Knorr). Beim Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 130—140° entsteht N-Phenyl-α.α'-dimethyl-γ-pyridon-β-carbonsäure (C., Eckhardt, *B.* **22**, 84). Verbindet sich mit HCN zu β-Anilino-β-cyan-buttersäure-äthylester (S. 510) (v. Miller, Plöchl, Strauss, *B.* **25**, 2068). Verbindet sich mit Benzalacetessigester zu dem Monoanil des β-Phenyl-α.α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylesters (β-Phenyl-α-[α-anilino-äthyliden]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester) (S. 538) (Knoevenagel, Reinecke, *B.* **36**, 2187).

β-Phenylimino-buttersäure-l-menthylester, Acetessigsäure-l-menthylester-anil bezw. **β-Anilino-crotonsäure-l-menthylester** $C_{20}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Acetessigsäure-[l-menthyl]-ester und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (Lapworth, Hann, *Soc.* **81**, 1506). — Blättchen oder Nadeln (aus Methylalkohol oder absol. Alkohol). F: 89—90°. $[\alpha]_D$: —98,2° (in Benzol; 0.4045 g in 25 ccm Lösung).

β-Phenylimino-buttersäure-nitril, Anil des Acetessigsäure-nitrils, Cyanaceton-anil bezw. **β-Anilino-crotonsäure-nitril** $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und Anilin in verd. Essigsäure (E. v. Meyer, *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499). Man versetzt eine verd. äther. Lösung von 5-Methyl-isoxazol (Syst. No. 4192) mit alkoh. Natriumäthylat und behandelt das so dargestellte Natrium-cyanaceton mit salzsaurem Anilin in wäßr. Alkohol (Claisen, *B.* **42**, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (v. M.), 113° (C.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Eisessig (v. M.). — Liefert mit Benzoldiazoniumnitrat in Pyridin α.β-Dioxo-butyronitril-β-anil-α-phenylhydrazon (Syst. No. 2049) (v. M.).

Acetessigsäure-anilid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Acetessigester und Anilin im geschlossenen Rohr auf 130° bis 140°; man destilliert das nicht in Reaktion getretene Anilin mit Wasserdampf ab, löst den Rest in viel siedendem Wasser, filtriert und läßt erkalten (Knorr, *A.* **236**, 75; Roos, *B.* **21**, 624; Knorr, Reuter, *B.* **27**, 1169). Aus Cyclobutandion-(1.3) und Anilin (Chick, Wilsmore, *Soc.* **93**, 948). — Blättchen. F: 85° (K., *A.* **236**, 75; K., R.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Benzol und Ligroin; leicht löslich in Natronlauge und in Säuren (K., *A.* **236**, 75, 76). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt (K., *A.* **236**, 76). — Bei der Destillation für sich, oder glatter mit Anilin, entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff (K., *A.* **236**, 76). Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (K., *A.* **236**, 76). Liefert beim Erwärmen mit Brom in Chloroform α-Brom-acetessigsäure-anilid (S. 519) (K., *A.* **236**, 79). Beim Versetzen einer abgekühlten wäßrigen Lösung von Acetessigsäure-anilid mit der äquimolekularen Menge $NaNO_2$ entsteht eine in Nadeln vom Schmelzpunkt 180° krystallisierende Verbindung (K., *B.* **17**, 1637; *A.* **236**, 82 Anm.). Löst man dagegen 1 Tl. Acetessigsäure-anilid in mäßig verd. Natronlauge, versetzt dann mit $^1/_2$ Tl. $NaNO_2$ und läßt in kalte verd. Schwefelsäure einfließen oder suspendiert man 1 Tl. Acetessigsäure-anilid in ca. 60 Tln. ca. 5%iger Schwefelsäure und gibt unter Kühlung verd. Lösung von $^1/_2$ Tl. $NaNO_2$ zu, so erhält man α-Isonitroso-acetessigsäure-anilid (S. 525) (K., *A.* **236**, 80). Bei Einw. von Ammoniak auf Acetessigsäure-anilid scheidet sich nach einiger Zeit β-Amino-crotonsäure-anilid (s. u.) ab (K., *B.* **25**, 776). Hydrazinhydrat erzeugt 3-Methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (K., *B.* **25**, 778). Geht bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure oder heißer Phosphorsäure oder Salzsäure in 2-Oxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) über (K., *A.* **236**, 79, 83). Wird bei längerem Kochen mit Alkalien in Anilin und die Zersetzungsprodukte der Acetessigsäure gespalten (K., *A.* **236**, 77). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanilid (K., *A.* **236**, 80). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 98761, 99381; *C.* **1898** II, 949, 1231; D. R. P. 101917; *Frdl.* **5**, 607; D. R. P. 105319; *C.* **1900** I, 379; D. R. P. 158148, 160040; *C.* **1905** I, 706, 1288, sowie zur Erzeugung von Azofarben auf der Faser als Reserve unter Indigo: Colli, *C.* **1903** II, 921. — $Cu(C_{10}H_{10}O_2N)_2 + 2CuO$ (bei 100°). Grüner Niederschlag. Zersetzt sich bei 206—209° (K., *A.* **236**, 76).

β-Imino-buttersäure-anilid, Imid des Acetessigsäure-anilids bezw. **β-Amino-crotonsäure-anilid** $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Lösen von Acetessigsäureanilid in wäßr. Ammoniak (Knorr, *B.* **25**,

776; Höchster Farbw., D. R. P. 66808; *Frdl.* **3**, 931). Durch Versetzen von Acetessigsäure-anilid in konz. alkoh. Lösung (K.) oder in benzolischer Suspension (LEDERER, *J. pr.* [2] **45**, 412) mit wäßr. Ammoniak. — Prismen (aus Alkohol + wenig Ammoniak). F: 144—145° (H. F.), 145° (K.), 147° (L.). Sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol (L.). Leicht löslich in Salzsäure (H. F.). — Wird von verd. Säuren rasch in Acetessigsäureanilid umgewandelt (L.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid farblose Krystalle einer bei 98° schmelzenden, leicht löslichen Verbindung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 73155; *Frdl.* **3**, 946).

β-Methylimino-buttersäure-anilid, Methylimid des Acetessigsäure-anilids bezw. **β-Methylamino-crotonsäure-anilid** $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine konzentrierte alkoholische Lösung von Acetessigsäureanilid mit überschüssiger Methylaminlösung (KNORR, TAUFKIRCH, *B.* **25**, 771). Durch Behandeln einer Lösung von Antipyrin (Syst. No. 3561) in siedendem Toluol mit Natrium unter Einleiten von CO_2 und Versetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (BRÜHL, *B.* **26**, 396, 1871). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 145° (B.; LEDERER, *J. pr.* [2] **45**, 412), 144,5° (K., T.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (B.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot bis violett gefärbt (K., T.). — Wird durch Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol, rascher durch Erwärmen mit Säuren in Methylamin und Acetessigsäureanilid gespalten (B.; K., T.). Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr entsteht 2-Oxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) (K., T.).

Acetylderivat $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_{11}H_{13}ON_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methylamino-crotonsäure-anilid und Essigsäureanhydrid (KNORR, TAUFKIRCH, *B.* **25**, 773). — F: 182°.

Benzoylderivat $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_{11}H_{13}ON_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von β-Methylamino-crotonsäure-anilid in Essigester mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (BRÜHL, *B.* **26**, 396, 1873). — Nädelchen (aus absol. Alkohol oder aus Aceton). F: 175° (Zers.).

Carbanilsäurederivat $C_{18}H_{19}O_2N_3 = C_{11}H_{13}ON_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Methylamino-crotonsäure-anilid und Phenylisocyanat (BRÜHL, *B.* **26**, 396, 1873). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

β-Dimethylamino-crotonsäure-anilid $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C[N(CH_3)_2]\cdot CH_3$ s. S. 559.

β-Oximino-buttersäure-anilid, Oxim des Acetessigsäure-anilids $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10,2 g Acetessigsäureanilid in 25 ccm Alkohol mit einer genau neutralisierten Lösung von 60 g salzsaurem Hydroxylamin in 20 g Wasser, fügt nach 5 Minuten unter Schütteln 100 g Wasser hinzu und filtriert rasch (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1169). Man löst ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Anilin in einer konz. wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und übersättigt die erkaltete Lösung mit Soda (SCHIFF, *B.* **28**, 2731). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (K., R.). 124,5—125° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser und Äther (K., R.). — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig oder Natronlauge in 3-Methyl-isoxazolon-(5)

$CH_3\cdot C\begin{matrix} \diagup CH_2\cdot CO \\ \diagdown\!\!\diagdown N\text{——}O \end{matrix}$ und Anilin (K., R.).

Acetat $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des Acetessigsäure-anilids beim Lösen in Acetanhydrid (SCHIFF, *B.* **28**, 2731). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure durch Wasser oder aus verd. Alkohol). F: 96—97°.

α-Chlor-β-oximino-buttersäure-anilid, Oxim des α-Chlor-acetessigsäure-anilids $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. α-Chlor-acetessigester mit 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter Kühlung (SCHIFF, VICIANI, *B.* **30**, 1159). — Farblose Krystalle (aus Methylalkohol durch Wasser). F: 112° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkoholen und Aceton, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther und kaltem Benzol. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine beim Erwärmen verschwindende, intensive Blaufärbung. — Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkali tritt heftiger Carbylamingeruch auf. Kalte konz. Natronlauge erzeugt 4-Chlor-3-methyl-isoxazolon-(5) (O:N = 1:2).

α-Brom-acetessigsäure-anilid $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigsäureanilid in $CHCl_3$ mit 1 Mol.-Gew. Brom (KNORR, *A.* **236**, 79). — Blättchen (aus Alkohol). F: 138° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Äther, leicht in heißem Alkohol und in Alkalien. — Verliert das Brom beim Kochen mit alkoh. Kali. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt 3-Brom-2-oxy-4-methyl-chinolin. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanilid.

α.γ-Dichlor-β-phenylimino-buttersäure-phenylimid-chlorid $C_{16}H_{13}N_2Cl_3 = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CHCl\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2Cl$. Eine Verbindung $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$, der früher diese Konstitution zuerteilt wurde, s. S. 481.

γ.γ-Dianilino-buttersäure-nitril $C_{16}H_{17}N_3 = (C_6H_5\cdot NH)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von β-Cyan-propionaldehyd (Bd. III, S. 668) mit überschüssigem Anilin im geschlossenen Rohr auf 350° (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 185). — Schuppen (aus Alkohol und Benzol). F: 102—103°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff.

α-Methyl-acetessigsäure-anilid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Methyl-acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 150—160° im geschlossenen Rohr (KNORR, *A.* **245**, 358). — Prismen (aus Wasser). F: 138° bis 140°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und verdünnter Natronlauge, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und in Säuren. — Liefert bei längerem Stehen der Lösung in konz. Schwefelsäure 2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolin (Syst. No. 3114).

β-Phenylimino-α-methyl-n-valeriansäure-nitril $C_{12}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von α-Propionyl-propionitril (Bd. III, S. 687) mit Anilin (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 552; BOU., *Bl.* [3] 4, 642; BOU., Thèse, S. 70). — Krystalle. F: 48—50° (BOU., Privatmitteilung). Kp: 316° (H., BOU.; BOU., Priv.-Mitt.). Sehr leicht löslich, an der Luft zerfließlich (BOU., Priv.-Mitt.). — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° Anilin ab (H., BOU.). — **Hydrochlorid.** Krystalle (aus Alkohol durch Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., BOU.).

α.β-Dichlor-γ-phenylimino-crotonsäure, Mucochlorsäure-anil $C_{10}H_7O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1,7 g Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727) und 0,8 g Anilin in Alkohol unter Kühlung (SIMONIS, *B.* **34**, 513). — Prismen (aus Äther). Zersetzt sich bei 132°.

α.β-Dibrom-γ-phenylimino-crotonsäure, Mucobromsäure-anil $C_{10}H_7O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1,3 g Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) und 0,4 g Anilin, gelöst in je 4 ccm Alkohol, unter Kühlung (SIMONIS, *B.* **34**, 512). — Prismen. Zersetzt sich bei 126°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol. — $AgC_{10}H_6O_2NBr_2$.

α.β-Dichlor-β-dichloracetyl-acrylsäure-anilid $C_{11}H_7O_2NCl_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot CHCl_2$. Eine Verbindung $C_{11}H_7O_2NCl_4$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. **133**.

α.β-Dichlor-β-trichloracetyl-acrylsäure-anilid, [Perchlor-β-acetyl-acrylsäure]-anilid $C_{11}H_6O_2NCl_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. [Perchlor-β-acetyl-acrylsäure]-chlorid (Bd. III, S. 733), gelöst in Eisessig, und 2 Mol.-Gew. Anilin in der Kälte (ZINCKE, v. LOHR, *B.* **25**, 2231). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin in Eisessig die Anilide $C_{23}H_{17}O_3N_3$ und $C_{29}H_{22}O_3N_4$ (S. 134).

2-Phenylimino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. 2-Anilino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, N-Phenyl-Δ^1-tetrahydroanthranilsäure-äthylester $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 601) beim Erhitzen mit Anilin (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **79**, 123). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 29°.

5-Phenylimino-3-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid bezw. 4-Anilino-1-methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-anilid $C_{19}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ C(:N\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C\lessgtr\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ C(NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anilin und 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester auf etwa 150° (DIECKMANN, *A.* **317**, 91). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ nach einiger Zeit grünlichblau. — Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3115).

[Formel: Benzolring mit Pyridinring kondensiert; Substituenten $CH_2\cdot CH\cdot CH_3$, CH_2, N, OH]

2-Phenylimino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid bezw. 2-Anilino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-anilid, N-Phenyl-4-methyl-Δ^1-tetrahydroanthranilsäure-anilid $C_{20}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ CH_2 - CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C<\begin{matrix}C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ CH_2 - CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester einer aktiven

4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 608) bei 5 Minuten langem Erhitzen mit Anilin zum Sieden (Kötz, Merkel, *J. pr.* [2] 79, 115). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Äther). F: 130°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

α-Phenylimino-phenylessigsäure, Phenylglyoxylsäure-anil, Phenyl-[μ-carboxy-azomethin]-phenyl $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_5$. B. Aus phenylglyoxylsaurem Anilin beim Kochen mit Benzol oder Chloroform oder beim Behandeln mit Methylalkohol in der Kälte (Simon, *A. ch.* [7] 9, 511, 512, 513, 517). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 151—152°, dabei in CO_2 und Benzalanilin (S. 195) zerfallend. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Geht beim Kochen mit Wasser in phenylglyoxylsaures Anilin über.

α-Phenylimino-phenylessigsäure-amid, Anil des Phenylglyoxylsäure-amids, Phenyl-[μ-carbaminyl-azomethin]-phenyl $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C(CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$. B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Kondensation von Nitrosobenzol mit Benzylcyanid mittels Soda in alkoh. Lösung (Sachs, Goldmann, *B.* **35**, 3330; vgl. S., Bry, B. **34**, 499). — F: 141°.

α-Phenylimino-phenylessigsäure-nitril, Anil des Benzoylcyanids, Phenyl-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von α-Anilino-phenylacetonitril (Syst. No. 1905) mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung (Sachs, Whittaker, B. **34**, 501). Bei der Kondensation von Nitrosobenzol mit Benzylcyanid mittels Soda in alkoh. Lösung (S., Bry, B. **34**, 499; S., Goldmann, *B.* **35**, 3330). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 72° (S., W.). Kp: 323—324° (korr.) (S., G.). — Zersetzt sich beim längeren Erhitzen zum Sieden allmählich unter Abspaltung von Blausäure (S., G.). Wird durch kalte Schwefelsäure nicht verändert, in der Wärme in Benzoylcyanid und Anilin gespalten (S., W.).

4-Nitro-α-phenylimino-phenylessigsäure-nitril, Anil des 4-Nitro-benzoylcyanids, Phenyl-[μ-cyan-azomethin]-[4'-nitro-phenyl] $C_{14}H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Nitrosobenzol und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) in Alkohol in Gegenwart von Soda (Sachs, Bry, *B.* **34**, 500). — Hellgelbe Rhomben (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Phenylglyoxylsäure-anilid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 758) durch Behandlung mit PCl_5 in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Beckmann, Köster, *A.* **274**, 9). Aus phenylglyoxylsaurem Anilin, verteilt in absol. Äther, und PCl_5 (B., K., *A.* **274**, 12). — Gelbe Nadeln (aus 50—60°/$_0$igem Alkohol). F: 63°.

α-Oximino-phenylessigsäure-anilid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. B. Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen von Phenylglyoxylsäureanilid (s. o.), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in Alkohol (Beckmann, Köster, *A.* **274**, 10). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. — Liefert durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser Oxanilid. Beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 140° schmelzendes Acetylderivat.

α-Oximino-phenylessigsäure-anilidoxim $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylfuroxan (Syst. No. 4625) in Benzol mit Anilin (Wieland, Semper, *A.* **358**, 63). — F: ca. 180° (Zers.).

O-Benzolsulfonyl-N-phenyl-benzoylformimidsäure $C_{20}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. Neben Phenylisocyanid und Benzoesäure aus β-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 758) und Benzolsulfonsäurechlorid in alkalischer oder absolut-pyridinischer Lösung (Werner, Piguet, B. **37**, 4301). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. — Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Äther. — Gibt mit alkoh. Kali Phenylisocyanid, Benzoesäure und Benzolsulfonsäure, beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Anilin, Benzonitril (wahrscheinlich aus dem Phenylisocyanid durch Umlagerung entstanden) und Benzolsulfonsäure, mit rauchender Salzsäure bei 100—105° Anilin, Benzoesäure und Benzolsulfonsäure.

2-Phenyliminomethyl-benzoesäure, Phthalaldehydsäure-anil bezw. 3-Anilino-phthalid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. nebenstehende Formel (vgl. Glogauer, *B.* **29**, 2036). B. Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) mit einer alkoh. Lösung von überschüssigem Anilin (Racine, *A.* **239**, 89). Durch Erwärmen der Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) mit Anilin in wäßr. Lösung und Erhitzen des bei 165° schmelzenden Reaktionsproduktes $C_{21}H_{18}O_4N_2$ (vgl. Fuson, *Am. Soc.* **48** [1926], 1094) in Xylol (Gilliard, Monnet & Cartier, D. R. P. 97241; *C.* **1898** II, 524).

$C_6H_5\cdot NH\cdot HC<O>$ (Phthalid-Ring: HC—O—CO am Benzolkern)

— Krystallpulver. F: 174[5] (R.; G., M. & C.). Wenig löslich in Alkohol (R.). — Verbindet sich mit Basen (R.). Gibt beim Kochen mit Mineralsäuren Phthalaldehydsäure (G., M. & C.).

N-Phenyl-phthalaldehydsäureisoxim $C_{14}H_{11}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot HC\underset{O}{—}N\cdot C_6H_5$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4307.

β-Phenylimino-β-phenyl-propionsäure-methylester, β-Phenylimino-hydrozimtsäure-methylester, Benzoylessigsäure-methylester-anil bezw. **β-Anilino-β-phenyl-acrylsäure-methylester, β-Anilino-zimtsäure-methylester** $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Benzoylessigsäuremethylester (Bd. X, S. 673) mit 1 Mol.-Gew. Anilin (KNORR, *A.* **245**, 372). — Prismen. F: 92—93°.

β-Phenylimino-β-phenyl-propionsäure-äthylester, β-Phenylimino-hydrozimtsäure-äthylester, Benzoylessigsäure-äthylester-anil bezw. **β-Anilino-β-phenyl-acrylsäure-äthylester, β-Anilino-zimtsäure-äthylester** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches aus Benzoylessigsäureäthylester und Anilin (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 521). — Dickes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt bei 250° in Alkohol und 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118). Wird von Säuren schon in der Kälte in Anilin und Benzoylessigester zerlegt.

β-Phenylimino-β-phenyl-propionsäure-nitril, β-Phenylimino-hydrozimtsäure-nitril, ω-Cyan-acetophenon-anil bezw. **β-Anilino-β-phenyl-acrylsäure-nitril, β-Anilino-zimtsäure-nitril** $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylpropiolsäurenitril (Bd. IX, S. 636) und Anilin in alkoh. Lösung (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [3] **35**, 1183). — Krystalle. Scheint ein Gemisch von 2 Stereoisomeren zu sein, da der Schmelzpunkt je nach den Versuchsbedingungen zwischen 125° und 136° schwankte. — Spaltet sich unter dem Einfluß von Säuren in ω-Cyan-acetophenon (Bd. X, S. 680) und Anilin.

Benzoylessigsäure-anilid, Acetophenon-ω-carbonsäure-anilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Anilin und Benzoylessigsäuremethylester (Bd. X, S. 673) im Autoklaven auf 150[5] (KNORR, *A.* **245**, 372). Durch Erhitzen des Anils $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (s. u.) mit verd. Säuren (KNORR). — Blättchen (aus Benzol). F: 107—109°. Unlöslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol. Löslich in Alkalien. Fast unlöslich in verd. Salzsäure; liefert aber beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung ein Hydrochlorid (s. u.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt. — Ist in kalter konz. Schwefelsäure unverändert löslich; geht nach mehrstündigem Erwärmen der Lösung in 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) über. Liefert mit salpetriger Säure α-Oximino-benzoylessigsäure-anilid (S. 527). — $C_{15}H_{13}O_2N + HCl$. Prismen. F: 99° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

β-Phenylimino-β-phenyl-propionsäure-anilid, β-Phenylimino-hydrozimtsäure-anilid, Anil des Benzoylessigsäure-anilids bezw. **β-Anilino-β-phenyl-acrylsäure-anilid, β-Anilino-zimtsäure-anilid** $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Benzoylessigsäure-anilid bei längerem Erhitzen von Benzoylessigsäure-methylester mit Anilin im Autoklaven auf 150° (KNORR, *A.* **245**, 372). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Fast unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, löslich in Äther, heißem Benzol, Alkohol und Chloroform. — Bei raschem Destillieren entstehen Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff und eine Verbindung $C_{15}H_{11}ON$ (4-Oxy-2-phenyl-chinolin?). Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Anilin und Benzoylessigsäure-anilid zerlegt.

α-Benzimino-β-phenyl-propionsäure-anilid, α-Benzimino-hydrozimtsäure-anilid bezw. **α-Benzamino-β-phenyl-acrylsäure-anilid, α-Benzamino-zimtsäure-anilid** $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **337**. 266. — *B.* Aus 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon-(5) (O:N = 1:3) (Azlacton der α-Benzamino-zimtsäure; Syst. No. 4284) und Anilin (ERLENMEYER jun., *B.* **33**, 2037). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in Eisessig. F: 238[5].

β-Phenylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril, α-Phenyliminomethyl-benzylcyanid bezw. **β-Anilino-α-phenyl-acrylsäure-nitril, α-Anilinomethylen-benzylcyanid** $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Formylbenzylcyanid (Bd. X, S. 689) und Anilin durch Kochen mit absol. Alkohol (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 339). Aus gleichen Mengen N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) und Benzyl-

cyanid bei 140—150° (DAINS, *B.* **35**, 2506). — Gelblichweiße Nadeln. F: 155—156°; löslich in heißem absol. Alkohol und in Benzol (W., SCH.).

2-Acetyl-benzoesäure-anilid, Acetophenon-carbonsäure-(2)-anilid bezw. 2-Phenyl-1-oxy-3-oxo-1-methyl-isoindolin, 2-Phenyl-3-oxy-3-methyl-phthalimidin $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. nebenstehende Formel.

$C_6H_5\cdot N<^{CO}_{C(HO)(CH_3)}>C_6H_4$

a) Präparat von Karslake und Huston. *B.* Durch Einwirkung von Anilin auf Acetophenon-carbonsäure-(2)-chlorid (Bd. X, S. 692) (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 482). — Platten (aus 50%igem Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

b) Präparat von Mertens und von Béis. *B.* Beim Erwärmen von Phthalylessigsäure $C_6H_4<^{CO}_{C=\!=CH\cdot CO_2H}>O$ (Syst. No. 2619) mit Anilin auf dem Wasserbade; man läßt 24 Stdn. lang stehen und krystallisiert dann das Ausgeschiedene aus Benzol um (MERTENS, *B.* **19**, 2371). Aus N-Phenyl-phthalimid, Methylbromid und Magnesium in Gegenwart von Äther (BÉIS, *C. r.* **143**, 432). — Würfel (aus Benzol). F: 189—192° (M.), ca. 185° (B.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Benzol und Ligroin (M.). Zerfällt oberhalb 204° in 2-Phenyl-3-methylen-phthalimidin (Syst. No. 3184) und Wasser (M.). Wird durch konz. Schwefelsäure in eine bei 265° schmelzende Verbindung $(C_{15}H_{11}ON)_x$ (s. u.) übergeführt (M.).

Verbindung $(C_{15}H_{11}ON)_x$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Tl. der aus Phthalylessigsäure und Anilin erhältlichen Verbindung $C_{15}H_{13}O_2N$ (s. o.) mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure; man gießt die Lösung in Wasser (MERTENS, *B.* **19**, 2373). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 265°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin.

2-Chloracetyl-benzoesäure-anilid, ω-Chlor-acetophenon-carbonsäure-(2)-anilid bezw. 2-Phenyl-1-oxy-3-oxo-1-chlormethyl-isoindolin, 2-Phenyl-3-oxy-3-[chlormethyl]-phthalimidin $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ bezw. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalylchloressigsäure (Syst. No. 2619), Anilin und Alkohol (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 381). — Krystallkrusten (aus Alkohol). F: 175—176°. Unlöslich in Wasser.

$C_6H_5\cdot N<^{CO}_{C(HO)(CH_2Cl)}>C_6H_4$

β-Benzoyl-propionsäure-anilid, Propiophenon-ω-carbonsäure-anilid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben der Verbindung $C_{32}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C:CH\cdot C:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot N$——CO (?) (Syst. No. 3366) aus β-Benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 696) und Phenylisocyanat oder Anilin bei 160—170° (KLOBB, *Bl.* [3] **19**, 391). Beim Erwärmen des Lactons der γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure (Syst. No. 2464) mit Anilin in Alkohol (BIEDERMANN, *B.* **24**, 4080; vgl. FITTIG, *A.* **299**, 4). — Blättchen (aus heißem Benzol). F: 150° (B.). 145° (K.). Fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, leicht löslich in warmem Alkohol und Äther (B.), in Chloroform und in Eisessig (K.). — Wird durch rauchende Salzsäure bei 100° in β-Benzoyl-propionsäure und Anilin gespalten (K.). Durch Einw. von Acetylchlorid entsteht die obenerwähnte Verbindung $C_{32}H_{26}O_2N_2$ (K.).

2-Propionyl-benzoesäure-anilid, Propiophenon-carbonsäure-(2)-anilid bezw. 2-Phenyl-1-oxy-3-oxo-1-äthyl-isoindolin, 2-Phenyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Phenyl-phthalimid, Äthylbromid und Magnesium in Gegenwart von Äther (BÉIS, *C. r.* **143**, 432). — Farblose Krystalle. F: gegen 160°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_5\cdot N<^{CO}_{C(HO)(C_2H_5)}>C_6H_4$

β-Benzoyl-isobuttersäure-anilid, α-Phenacyl-propionsäure-anilid $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzoyl-isobuttersäure (Bd. X, S. 711) und Anilin bei 3-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr, neben β-Methyl-N.α'-diphenyl-α-pyrrolon (Syst. No. 3184) (KLOBB, *Bl.* [3] **19**, 398). — Nadeln (aus Benzol). F: 188—190°. Sublimierbar.

β-p-Toluyl-propionsäure-anilid $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der β-p-Toluyl-propionsäure (Bd. X, S. 712) mit Phenylisocyanat (KLOBB, *Bl.* [3] **23**, 521). — Blättchen (aus Alkohol). F: 147°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure-anilid $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton $C_6H_5\cdot HC<^{CH:C(CH_3)}_{CH_2——CO}>O$ (Syst. No. 2464) und Anilin

(VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 329). — Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 135°. Schwer löslich in Wasser.

Anil des 2-Benzoyl-benzoesäure-methylesters, Benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester-anil $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Lösung des Pseudoanilids der 2-Benzoyl-benzoesäure (s. u.) in verd. Kalilauge mit Dimethylsulfat (H. MEYER, *M.* **28**, 1232). — Grünlichgelbe Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 132°. — Wird bei kurzem Digerieren mit Salzsäure zu 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) verseift. Spaltet sich beim Erwärmen mit 10%iger Essigsäure in Anilin und den normalen Methylester der 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 748).

2-Benzoyl-benzoesäure-anilid, Benzophenon-carbonsäure-(2)-anilid bezw. **1-Oxy-3-oxo-1.2-diphenyl-isoindolin, 3-Oxy-2.3-diphenyl-phthalimidin** $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(C_6H_5)(OH)}}{>}C_6H_4$ (vgl. auch die folgende Verbindung). *B.* Aus Anilin und dem normalen Chlorid der 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X. S. 749), das man aus 2-Benzoyl-benzoesäure und PCl_5 erhält (H. MEYER, *M.* **28**, 1226, 1235). Beim Digerieren von 2-Benzoyl-benzoesäure-pseudoanilid (s. u.) mit Thionylchlorid bezw. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (H. M., *M.* **28**, 1228). Aus N-Phenylphthalimid, Brombenzol und Magnesium in Gegenwart von Äther, neben 1.2-Dibenzoylbenzol (Bd. VII, S. 828) (BÉIS, *C. r.* **143**, 432). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 195° (B.; H. M.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Benzol (B.). Unlöslich in Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (H. M.). — Gibt mit Zink und 90%iger Essigsäure 3-Phenyl-phthalid (H. M.).

2-Benzoyl-benzoesäure-pseudoanilid, Benzophenon-carbonsäure-(2)-pseudoanilid $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(C_6H_5)(OH)}}{>}C_6H_4$ **(1-Oxy-3-oxo-1.2-diphenyl-isoindolin, 3-Oxy-2.3-diphenyl-phthalimidin)** oder $C_{20}H_{15}O_2N = O{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(C_6H_5)(NH\cdot C_6H_5)}}{>}C_6H_4$ **(3-Anilino-3-phenyl-phthalid)** (vgl. auch die vorangehende Verbindung). *B.* Beim Kochen von 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) mit der dreifachen Gewichtsmenge Anilin, neben einer Verbindung $C_{40}H_{28}O_3N_2$ (s. u.) (H. MEYER, *M.* **28**, 1214). Aus dem Pseudochlorid der 2-Benzoyl-benzoesäure, das man aus 2-Benzoyl-benzoesäure und Thionylchlorid erhält (Syst. No. 2467), und Anilin in Benzol (H. M., *M.* **28**, 1226). — Blättchen (aus Aceton + Wasser oder Essigsäure). F: 221°; löslich in heißen Alkoholen, Äther, heißem Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in heißer verdünnter Alkalilauge (H. M., *M.* **28**, 1215). — Geht mit Thionylchlorid bezw. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in das bei 195° schmelzende Anilid (s. o.) über (H. M., *M.* **28**, 1228). Gibt mit Zink und Essigsäure 2.3-Diphenyl-phthalimidin (Syst. No. 3187) (H. M., *M.* **28**, 1219). Wird das Pseudoanilid in verd. Kalilauge gelöst und die Lösung mit HCl gefällt, so erhält man bisweilen ein Hydrat $C_{20}H_{17}O_3N$ [Krystalle; F: 195° (Zers.)], das beim Erhitzen im Anilinbade oder beim Kochen mit Alkohol das Pseudoanilid zurückliefert (H. M., *M.* **28**, 1217).

Verbindung $C_{40}H_{28}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Benzoylbenzoesäure beim Kochen mit Anilin, neben dem 2-Benzoyl-benzoesäure-pseudoanilid (s. o.) (H. MEYER, *M.* **28**, 1221). — Harte Nädelchen (aus Alkohol). F: 196°. Unlöslich in heißem Alkali.

CO · N · C_6H_5 · C · C_6H_5 — O — C_6H_5 · C · C_6H_5 · N · CO (?)

4-Benzoyl-benzoesäure-anilid, Benzophenon-carbonsäure-(4)-anilid $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man führt 4-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 753) durch Erwärmen mit Thionylchlorid in das Säurechlorid über und setzt dieses mit Anilin in Benzol um (H. MEYER, *M.* **28**, 1225). — Nädelchen (aus verd. Aceton). F: 171°.

α-Oxo-β.β-dianilino- oder β-Oxo-α.α-dianilino-buttersäure-methylester $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Anilinacetat auf die wäßr. Lösung von α.β-Dioxo-buttersäuremethylester (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **33**, 483). — Weiße Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 115°.

α-Oxo-β.β-dianilino- oder β-Oxo-α.α-dianilino-buttersäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Anilinacetat auf die wäßr. Lösung des α.β-Dioxo-buttersäureäthylesters (B., W., *Bl.* [3] **33**, 483). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117—118°.

α-Oxo-β.β-dianilino- oder β-Oxo-α.α-dianilino-buttersäure-isobutylester $C_{20}H_{24}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ oder $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Anilinacetat auf die wäßr. Lösung des α.β-Dioxo-buttersäure-isobutylesters (B., W., *Bl.* [3] **33**, 483). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 114°.

β-Oxo-α-oximino-buttersäure-anilid, α-Isonitroso-acetessigsäure-anilid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Tl. Acetessigsäure-anilid in mäßig verd. Natronlauge mit $^1/_2$ Tl. $NaNO_2$ und gießt das Gemisch in überschüssige, kaltgehaltene verdünnte Schwefelsäure (KNORR, *A.* **236**, 80). — Prismen (aus Ligroin). F: 99—100°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

α.β-Dioximino-buttersäure-anilid $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 2 g α-Isonitroso-acetessigsäure-anilid (s. o.), gelöst in wenig Alkohol, mit einer Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1170). — Blättchen (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther.

Mucooxychlorsäure-anil $C_{10}H_8O_3NCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CCl:C(OH)\cdot CO_2H$ und **Mucooxybromsäure-anil** $C_{10}H_8O_3NBr = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CBr:C(OH)\cdot CO_2H$ s. S. 540.

β-Chlor-α.γ-bis-phenylimino-buttersäure bezw. β-Chlor-γ-phenylimino-α-anilino-crotonsäure $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CHCl\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CCl:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Mucochlorsäure (Bd. III, S. 727) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol unter Kühlung (SIMONIS, *B.* **34**, 515). — Blaßgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 150°.

β-Brom-α.γ-bis-phenylimino-buttersäure bezw. β-Brom-γ-phenylimino-α-anilino-crotonsäure $C_{16}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CHBr\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CBr:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mucobromsäure und 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol unter Kühlung (SIMONIS, *B.* **34**, 513). Durch allmähliches Eintragen der Lösungen von 5 g Mucobromsäure in 50 ccm heißem Wasser und von 4 g Anilin in 40 ccm Wasser + 6 g 50%/₀iger Essigsäure in $^3/_4$ l heißes Wasser (S.). — Gelbe Nadeln. Färbt sich beim Erhitzen braun und zersetzt sich gegen 135—140°. Löslich in Soda, NH_3, Barytwasser. Sehr wenig löslich in kalten indifferenten Mitteln. — Beim Erhitzen auf 80° entsteht Brommalondialdehyddianil (S. 203). — $AgC_{16}H_{12}O_2N_2Br$. Weiße Flocken. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{16}H_{13}O_2N_2Br$. *B.* Aus Mucobromsäure bei Einw. von überschüssigem (5—6 Mol.-Gew.) Anilin (S., *B.* **34**, 516). Tief dunkelgelbe Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-methylester bezw. α-Anilinomethylen-acetessigsäure-methylester $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 878) in absol. Äther mit Anilin unter Eiskühlung (CLAISEN, *A.* **297**, 34). — Strahlig gruppierte Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 84—85°.

α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester bezw. α-Anilinomethylen-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester in absol. Äther mit Anilin unter Eiskühlung (CLAISEN, *A.* **297**, 33). In kleiner Menge neben viel α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-anilid (s. u.) durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von N.N′-Diphenyl-formamidin mit Acetessigester auf 150° (DAINS, *B.* **35**, 2509). — Hellgelbe Täfelchen (aus siedendem Ligroin). F: 45—46° (C.).

α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-anilid bezw. α-Anilinomethylen-acetessigsäure-anilid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von N.N′-Diphenyl-formamidin mit Acetessigsäureanilid auf 150° (DAINS, *B.* **35**, 2509). Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von N.N′-Diphenyl-formamidin mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetessigester auf 150°, neben etwas α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester (s. o.) (D.). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 156° (D.). — Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-anilid (Syst. No. 3643) (D., BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1156).

β-Phenylimino-α-chloracetyl-buttersäure-methylester bezw. β-Anilino-α-[chloracetyl]-crotonsäure-methylester $C_{13}H_{14}O_3NCl = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phenylimino-buttersäure-methylester (S. 517) und Chloracetylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung (BENARY, *B.* **42**, 3919). — Weiche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 59—60°. Leicht

löslich in organischen Solvenzien, ausgenommen Petroläther. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 150° die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH-CO \\ CO\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2490).

Diacetylessigsäure-anilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und Phenylisocyanat (MICHAEL, *B.* **38**, 43) nur in Gegenwart von Spuren von Alkali (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4633). Aus Natrium-acetylaceton und Phenylisocyanat in Äther (M., *B.* **38**, 34). — Nadeln (aus heißem Wasser oder aus Alkohol). F: 118—120° (M.), 117—119° (D., H., ST.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und heißem CCl_4, weniger in Äther und heißem Wasser; leicht löslich in Alkalien und Natriumcarbonat (M.). Färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv braunrot (D., H., ST.). — Gibt bei der Spaltung mit siedendem 10%igem Kali (M.) oder mit methylalkoholischem Kali oder beim Kochen mit Alkohol (D., H., ST.) Acetessigsäureanilid.

Diacetylessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (S. 449) und Acetylaceton in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (TRAUBE, EYME, *B.* **32**, 3178). — Nadeln. F: 150°.

Mesityloxydoxalsäure-monoanil $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von α-Mesityloxydoxalsäure (Bd. III, S. 763) mit Alkohol und 1 Mol.-Gew. Anilin (CLAISEN, *A.* **291**. 135). — Sattgelbe, violettschimmernde Prismen (aus Alkohol + Ligroin). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkalicarbonaten. Wird von konz. Schwefelsäure fuchsinrot gefärbt.

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(4)-anilid bezw. **1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)-carbonsäure-(4)-anilid** $C_{15}H_{17}O_3N =$
$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C\!\ll\!\begin{matrix}CO\text{——}CH_2\\ C(OH)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen des Carbanilsäureesters des Dimethyldihydroresorcins (S. 337) auf 100° in Gegenwart von Alkali (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4630, 4635). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°. — Färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv gelbrot. Das Kupfersalz ist sehr wenig löslich.

γ-Oxo-α-phenylimino-η-methyl-ζ-octylen-α-carbonsäure $C_{16}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Anilinsalz (s. u.) entsteht bei der Einw. von Anilin auf α.γ-Dioxo-η-methyl-ζ-octylen-α-carbonsäure (Bd. III, S. 765) in äther. Lösung in der Kälte (LESER, *C. r.* **128**, 108). — Anilinsalz. $C_6H_7N + C_{16}H_{19}O_3N$. Krystalle. F: 82°. Spaltet beim Schmelzen $2H_2O$ ab unter Bildung der Verbindung $\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH\text{————}C:N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3203).

Phenylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **Anilino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Phenylcamphoformenamincarbonsäure"** $C_{18}H_{21}O_3N =$
$C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO\\ C:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Anilin und campheroxalsaurem Natrium (vgl. Bd. X, S. 796) in alkoh. Lösung und Eingießen in verd. Schwefelsäure (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **21**, 250). Das Anilinsalz (s. u.) entsteht beim gelinden Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin in wenig Benzol auf dem Wasserbade; es wird durch verd. Schwefelsäure (1:6) oder verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt (J. B. T., A. T., *Am.* **21**, 249). Man erhitzt äquimolekulare Mengen Benzalanilin und Campheroxalsäure in absol. Alkohol im Druckrohr auf 120° (J. B. TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 297). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 174° unter Zersetzung; leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther (J. B. T., A. T.). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO_2 ab unter Bildung von Phenylcamphoformenamin (S. 206) (J. B. T., A. T.). Beim längeren Kochen mit überschüssiger konzentrierter wäßriger Natronlauge in Gegenwart von etwas Alkohol entsteht Campheroxalsäure und Anilin (J. B. T., A. T.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{18}H_{21}O_3N$. Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 158° (Zers.); spaltet sich beim langsamen Erhitzen in Anilin und Phenylcamphoformenamincarbonsäure (J. B. T., A. T.).

Äthylester $C_{20}H_{25}O_3N = C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ bezw.
$C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO\\ C:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäureäthylester,

2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin und etwas weniger als 2 Mol.-Gew. KOH in alkoh. Lösung beim Erhitzen im Druckrohr auf 100° (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **23**, 226; J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 379). — Nadeln (aus Benzol). F: 158—160° (Zers.). — Wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge zu „Phenylcamphoformenamincarbonsäure" (S. 526) verseift.

Anilid $C_{24}H_{26}O_2N_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäure-äthylester mit 2 Mol.-Gew. Anilin 3 Stdn. auf 130° (J. B. TINGLE, *Am.* **21**, 256; J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 379). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 193°.

α.α-Dianilino-benzoylessigsäure-äthylester (?) $C_{23}H_{22}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). Zur Konstitution vgl. auch WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13** [1913], 471. — *B.* Aus Benzoylglyoxylsäureäthylester (Bd. X, S. 813) und Anilin in verdünnter essigsaurer Lösung (WAHL, *C. r.* **144**, 214; *Bl.* [4] **1**, 466). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127°.

α-Oximino-benzoylessigsäure-anilid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine alkal. Lösung von Benzoylessigsäureanilid mit Natriumnitrit und läßt das Gemisch in verd. Schwefelsäure einfließen (KNORR, *A.* **245**, 375). — Nadeln (aus Ligroin). F: ca. 190°.

α-Phenylimino-β-benzoyl-propionsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N:C(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoh. Lösung von Benzoylbrenztraubensäure mit Anilin auf dem Wasserbade (BRÖMME, CLAISEN, *B.* **21**, 1134). — Citronengelbe Prismen. F: 168—170° (Zers.).

Formylbenzoylessigsäure-anilid bezw. **Oxymethylenbenzoylessigsäure-anilid** $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CHO)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Carbanilsäureester des Oxymethylen-acetophenons (S. 338) durch Erwärmen in äther. Lösung mit Kaliumcarbonat (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4631, 4637). Aus dem trocknen Natriumsalz des Oxymethylen-acetophenons (Bd. VII, S. 679) und Phenylisocyanat (D., H., ST.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°. Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv braunrote Färbung. — Wird beim Kochen mit methylalkoholischem Kali in Ameisensäure und Benzoylessigsäureanilid gespalten.

Acetylbenzoylessigsäure-anilid $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylaceton und Phenylisocyanat in Gegenwart von Alkali (D., H., ST., *B.* **37**, 4634). — Farblose Nadeln. F: 126°. Färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv rotviolett. — Gibt mit methylalkoholischem Kali oder beim Kochen mit Alkohol Benzoylessigsäureanilid.

β-Phenylimino-β-phenyl-α-acetyl-isobuttersäure-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriummethylacetessigester und Benzoesäure-phenylimid-chlorid (S. 272) (JUST, D. R. P. 33497; *Frdl.* **1**, 201). — Blättchen. F: 158°.

β-Phenylimino-α-äthyl-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure-äthylester $C_{21}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumäthylacetessigester und Benzoesäure-phenylimid-chlorid (JUST, D. R. P. 33497; *Frdl.* **1**, 201). — Blättchen. F: 162°.

4-Phenylimino-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) bezw. **4-Anilino-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)** $C_{19}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5\cdot N:C<{}^{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}_{CH_2 — CO}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<{}^{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}_{CH — CO}>CH\cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht beim 8—10-stdg. Erhitzen von Phenyldihydroresorcylsäure-äthylester (Bd. X, S. 826) mit Anilin auf dem Wasserbade; zur Verseifung läßt man den Ester 10—12 Tage mit 10 Tln. 10%iger alkoh. Kalilauge stehen und fällt bei 0° durch verd. Schwefelsäure (VORLÄNDER, *A.* **294**, 263, 277, 279). — Pulver. Schmilzt gegen 190° unter CO_2-Entwicklung. Leicht löslich in kaltem Alkohol. — Beim Erwärmen der Lösung erfolgt Spaltung in CO_2 und Phenyldihydroresorcinmonoanil (S. 209).

Äthylester $C_{21}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot N:C<{}^{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}_{CH_2 — CO}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<{}^{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}_{CH — CO}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 144—145°; löslich in Alkohol und

Eisessig, weniger in Benzol und Äther (V., *A*. **294**, 277). — Rauchende Salzsäure spaltet in der Wärme Anilin ab; $FeCl_3$ gibt braune Färbung (V.).

Nitril $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH_2\cdots\cdots CO}>CH\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH\text{———}CO}>CH\cdot CN$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril der Phenyldihydroresorcylsäure und Anilin (V., *A*. **294**, 288). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°. Kaum löslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-anilid, Phenyldihydroresorcylsäure-anilid $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Zimtsäureäthylester und Natriumacetessigsäureanilid (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B*. **37**, 4636 Anm.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197°. Schwer löslich in Benzol. Eisenchlorid gibt in der konz. Lösung braunrote Färbung.

4-Phenyl-cyclohexandion-(2.6)-carbonsäure-(1)-anilid $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Carbanilsäureesters des Phenyldihydroresorcins (S. 338) auf 100° in Gegenwart von Alkalien (D., H., St., *B*. **37**, 4636). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Benzol; gibt mit Eisenchlorid eine intensiv gelbrote Färbung.

Monoanil des Dibenzoylessigsäure-nitrils bezw. β-Anilino-α-benzoyl-zimtsäure-nitril $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Anilin mit β-Benzoyloxy-α-benzoyl-zimtsäure-nitril („Tribenzoylacetonitril") (Bd. X, S. 976) in Äther (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 156). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Solvenzien.

Dibenzoylessigsäure-anilid $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B*. **37**, 4628, 4634; MICHAEL, *B*. **38**, 41. — *B.* Entsteht aus dem Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) durch Phenylisocyanat (J. WISLICENUS, LÖWENHEIM, WELLS, *C*. **1897** II, 261; J. W., *A*. **308**, 235) in Äther (M., *B*. **38**, 41), und zwar nur bei Gegenwart von Spuren von Alkali (D., H., St., *B*. **37**, 4634). — Nädelchen (aus siedendem Alkohol oder Essigester). F: 181° (J. W.), 196—198°, bei langsamem Erhitzen ca. 182° (D., H., St.). Schmilzt je nach den Versuchsbedingungen zwischen 189° und 207° (M.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (J. W.; M.); in Alkalien erst beim Erwärmen löslich (M.). Gibt mit methylalkoholischem Kali Benzoesäure und Benzoylessigsäureanilid (D., H., St.).

Anthrachinon-carbonsäure-(2)-anilid $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus dem Chlorid der Anthrachinon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 836) und Anilin (LIEBERMANN, GLOCK, *B*. **17**, 890). — Nadeln (aus Xylol). F: 258—260°. Sehr schwer löslich.

Oxy-anilino-malonsäure-dimethylester, Anilino-tartronsäure-dimethylester $C_{11}H_{13}O_5N = (C_6H_5\cdot NH)(HO)C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* In Mesoxalsäure-dimethylester (Bd. III, S. 768) läßt man eine Lösung der äquimolekularen Menge Anilin in trocknem Äther eintropfen (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **31**, 1057). — Krystalle (aus Äther). F: 102°. Löslich in Äther, Methylalkohol, Benzol, schwer löslich in CCl_4, Ligroin, CS_2, sehr wenig löslich in Wasser; löslich in Salzsäure. — Gibt mit heißem Wasser Dioxymalonsäure-dimethylester (Bd. III, S. 768) und Anilin. Bei Einw. von P_2O_5 entsteht Phenylimino-malonsäure-dimethylester.

Dianilino-malonsäure $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Das Anilinsalz entsteht durch Zufügen von 3,6 g Anilin und 1,2 g Eisessig (oder auch der äquivalenten Menge Salzsäure) zu einer wäßr. Lösung von 1,8 g mesoxalsaurem Natrium (Bd. III, S. 766) (CONRAD, REINBACH, *B*. **35**, 1820). — **Anilinsalz.** $2C_6H_7N + C_{15}H_{14}O_4N_2$. Flockiger Niederschlag. Schmilzt bei 120° unter Entwicklung von CO_2. Schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol, Wasser. Wird bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt. Mit Natronlauge und Salzsäure entsteht Mesoxalsäure.

Dimethylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 14-tägiges Stehenlassen eines Gemisches von 18 g Dibrom-malonsäure-dimethylester (Bd. II, S. 595) und 23 g Anilin (CONRAD, REINBACH, *B*. **35**, 522). Man löst 2 Mol.-Gew. Anilin in der nötigen Menge verd. Essigsäure, setzt 1 Mol.-Gew. Mesoxalsäure-dimethylester hinzu und läßt das Ganze 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen (SCHMITT, *C. r.* **141**, 48; *A. ch.* [8] **12**, 429).

— *Darst.* Durch Zufügen einer methylalkoholischen Lösung von 25 g Kaliumacetat zu 29 g Dibrommalonsäure-dimethylester + 18,6 g Anilin und 15 Minuten langes Erwärmen (C., R., *B.* **35**, 1820). — Nadeln (aus Chloroform oder Aceton). F: 113,5° (Zers.) (Sch.), 124° bis 125° (C., R., *B.* **35**, 522). Löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol, schwer löslich in Ligroin und Toluol; unlöslich in siedenden Alkalien; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch $K_2Cr_2O_7$ blau gefärbt (Sch.). — Verdünnte Salzsäure zerlegt langsam in Mesoxalsäure, Methylalkohol und Anilin (C., R., *B.* **35**, 522).

Diäthylester $C_{19}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 6-tägigem Stehen von Dibrommalonsäure-diäthylester mit 5 Mol.-Gew. Anilin bei 50—60° (Curtiss, *Am.* **19**, 695). Aus Mesoxalsäure-diäthylester und 2 Mol.-Gew. Anilin (Curtiss, *Am.* **35**, 355) in verd. Essigsäure (Schmitt, *C. r.* **141**, 49; *A. ch.* [8] **12**, 430). Beim 3 stdg. Erhitzen von Anilino-malonsäure-diäthylester mit Quecksilberoxyd in Ligroin auf 95—100° (C., *Am.* **19**, 694). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118° (C., *Am.* **19**, 695; **35**, 355). Unter geringer Zersetzung flüchtig (C., *Am.* **19**, 695). Leicht löslich in Äther, Aceton, Anilin, CCl_4, Essigester, weniger in Alkohol, schwer in Ligroin; löslich in konz. Salzsäure (C., *Am.* **19**, 695) unter Spaltung (Sch.).

Phenylimino-malonsäure-dimethylester, Mesoxalsäure-dimethylester-anil $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$ [1]. *B.* Bei Einw. von P_2O_5 auf Anilino-tartronsäure-dimethylester (Curtiss, Spencer, *Am. Soc.* **31**, 1057).

Mesoxalsäure-dianilid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CO$. Beim längeren Erhitzen von Äthoxy-tartronsäure-dianilid (s. u.) auf 100°, dann auf 108—116° (Nef, *A.* **270**, 288). Das Hydrat (s. u.) entsteht beim Übergießen von Mesoxalsäure-bis-[phenylimid-chlorid] (S. 530) mit Wasser; man erhitzt das Hydrat längere Zeit erst auf 100°, dann auf 108—116° (Nef, *A.* **270**, 287, 288). — Gelbes Pulver. Beginnt bei 163° zu sintern und schmilzt gegen 190°. Sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen, beim schnellen Erhitzen tritt Zersetzung ein. — Geht mit Wasser sofort in das Hydrat, mit Alkohol in Äthoxy-tartronsäure-dianilid über.

Hydrat, Dioxymalonsäure-dianilid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(OH)_2$. *B.* s. im Artikel Mesoxalsäure-dianilid. — Nadeln (aus heißem Wasser). 1 Tl. löst sich in 1000 Tln. heißen Wassers; löst sich in siedendem Alkohol, dabei in Äthoxy-tartronsäure-dianilid übergehend, löslich in Benzol und Essigester; ist eine starke Säure; löst sich in Natronlauge; zerfällt beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. Natron in Anilin und Mesoxalsäure (N., *A.* **270**, 292).

Oxy-äthoxy-malonsäure-dianilid, Äthoxy-tartronsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen des Dioxymalonsäure-dianilids mit Alkohol (Nef, *A.* **270**, 288). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, je nachdem man langsam oder rasch erhitzt, zwischen 145° und 151° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. — Leicht löslich in verd. Natronlauge, unter Übergang in Dioxymalonsäure-dianilid. Dieses entsteht auch bei der Einw. von heißem Wasser.

Oximinomalonsäure-amid-anilid, Isonitrosomalonsäure-amid-anilid, Oxim des Mesoxalsäure-amid-anilids $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 180—181° (Zers.) (Whiteley, *Chem. N.* **89**, 236).

Oximinomalonsäure-dianilid, Isonitrosomalonsäure-dianilid, Oxim des Mesoxalsäure-dianilids $C_{15}H_{13}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2\cdot C:N\cdot OH$. Existiert in einer gelben und in einer farblosen Form. — *B.* Eine Gleichgewichtsmischung der gelben und farblosen Form entsteht beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine Suspension von Malonsäuredianilid in Chloroform (Whiteley, *Soc.* **83**, 29, 34). — Die Gleichgewichtsmischung (schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 124°) gibt bei der Krystallisation aus Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Aceton oder Essigsäure die blättchenförmige farblose Form; diese erweicht unter Gelbfärbung bei 138—140° und schmilzt bei 141° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim allmählichen Abkühlen zu einem Gemisch der farblosen und der gelben Form erstarrt; bei der Krystallisation der Gleichgewichtsmischung aus Benzol oder Chloroform wird die gelbe Form in Prismen oder Nadeln erhalten, die bei 120—122° erweichen und weiß werden und dann bei 141° schmelzen.

$KC_{15}H_{12}O_3N_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Säuren regenerieren die weiße Form. — $AgC_{15}H_{12}O_3N_3 + C_{15}H_{13}O_3N_3$. Gelb. — $Fe(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2$. Dunkelblau.

Oximinomalonsäure-anilid-nitril, Isonitrosocyanessigsäure-anilid, Oxim des Mesoxalsäure-anilid-nitrils $C_9H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. Existiert in einer gelben und einer farblosen Form. — *B.* Entsteht aus Oxalsäureanilid-chloridoxim (S. 287) in ätherischer Lösung und Silbercyanid durch Erhitzen im Druckrohr auf 100° (Dimroth, Dienstbach, *B.* **41**, 4076). Durch 2-stdg. Kochen von Furazan-

[1]) Nähere Angaben über diese Verbindung wurden nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von Curtiss, Spencer (*Am. Soc.* **33**, 988) gemacht.

dicarbonsäure-dianilid $O\langle{N:C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \atop N:C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4599) mit methylalkoholischer Kalilauge (D., D.). — Krystallisiert aus heißem Wasser sowie aus Äther-Gasolin in der gelben Form, Prismen, die bei 218° sintern und bei 220° unter Gasentwicklung schmelzen. Aus verd. Alkohol krystallisiert ein Gemisch der gelben und der farblosen Form. Löst man in Alkalien und säuert die gelbe alkalische Lösung an, so wird die farblose Form gefällt; diese löst sich in Alkali wieder gelb und bildet, aus heißem Wasser krystallisiert, die gelben Prismen.

Oximinomalonsäure-mono-anilidoxim, Isonitrosomalonsäure-mono-anilidoxim, Oxim des Mesoxalsäure-mono-anilidoxims $C_9H_9O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Furoxancarbonsäure $HO_2C\cdot C\!=\!\!=\!CH\rangle O$, $N\cdot O\cdot N$ (Syst. No. 4644) in wenig Alkohol beim Versetzen mit Anilin unter Kühlung (WIELAND, SEMPER, GMELIN, *A.* 367; 72). Es entsteht ferner aus dem neutralen Bariumsalz der Furoxan-dicarbonsäure $HO_2C\cdot C\!=\!\!=\!C-CO_2H\rangle O$, $N\cdot O\cdot N$ (Syst. No. 4645) in wäßriger Suspension durch salzsaures Anilin in konz. wäßriger Lösung bei 30—40°; zur Gewinnung der freien Säure trägt man das Anilinsalz in siedendes Wasser ein und versetzt mit 7%iger Salzsäure (WIELAND, GMELIN, *B.* **41**, 3514). — Farblose Schuppen. F: 165° bis 166° (Zers.); schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren aus Wasser (W., G., *B.* **41**, 3515); unlöslich in Mineralsäuren (W., S., G.). Gibt mit $FeCl_3$ schwarzgrüne Färbung; hat den Charakter einer starken Säure, die Acetate zerlegt (W., G., *B.* **41**, 3515). — Bei der Einw. von überschüssigem Alkali tritt unter Isonitrilbildung Zersetzung ein (W., G., *B.* **41**, 3515). Liefert beim 5—6-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbade die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO$, $N\!-\!-\!-\!O$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO$, $NH\!-\!-\!-\!O$ (Syst. No. 4299) (W., G., *A.* **367**, 94). Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erst auf ca. 70°, dann kurze Zeit auf 100° O-Acetyl-cyanformanilidoxim (S. 287) (W., G., *B.* **41**, 3515; W., S., G., *A.* **367**, 57, 72). — $NaC_9H_8O_4N_3$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser (W., G., *B.* **41**, 3515). — Bariumsalz. Hellgelbe Drusen (W., G., *B.* **41**, 3515). — Anilinsalz. $C_6H_7N + C_9H_9O_4N_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 133°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (W., G., *B.* **41**, 3514).

Mesoxalsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Nitromalonsäure-bis-methylanilid (S. 295) mit Zink und Essigsäure (WHITELEY, *Chem. N.* **89**, 236). Entsteht neben anderen Produkten aus Malonsäure-bis-methylanilid und Nitrosylchlorid unter dem Einfluß von Feuchtigkeit (WHITELEY, *Soc.* **83**, 42; vgl. USHERWOOD, WH., *Soc.* **123** [1923], 1069, 1080). — Orangefarbene Prismen. F: 172° (WH.), 171° (U., WH.).

Oximinomalonsäure-bis-methylanilid, Isonitrosomalonsäure-bis-methylanilid, Oxim des Mesoxalsäure-bis-methylanilids $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Malonsäure-bis-methylanilid durch Einw. von Nitrosylchlorid (WHITELEY, *Soc.* **83**, 42; *Chem. N.* **89**, 235). Aus Mesoxalsäure-bis-methylanilid (s. o.) und Hydroxylamin in saurer oder alkal. Lösung (WH., *Soc.* **83**, 43). — Krystalle (aus Methylalkohol) mit 1 Mol. Methylalkohol. F: 109° (WH., *Soc.* **83**, 42). — Liefert mit rauchender Salpetersäure in mit NOCl gesättigtem Chloroform Nitromalonsäure-bis-methylanilid (S. 295) und das Oxido-oxo-methyl-chinoxalintetrahydrid-carbonsäure-methylanilid $C_6H_4\langle{N(CH_3)\cdot CO \atop N\!\!<\!\!O\!\!>\!\!C\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4602) (WH., *Chem. N.* **89**, 236; USHERWOOD, WH., *Soc.* **123** [1923], 1069, 1075). Wird von Zink in Essigsäure zu Aminomalonsäure-bis-methylanilid (S. 559) reduziert (WH., *Chem. N.* **89**, 236). Liefert einen Äthyläther (F: 138°), ein Acetylderivat (F: 130°), ein Benzoylderivat (157—158°) (WH., *Soc.* **83**, 43). Gibt mit Alkali eine gelbe, mit $FeSO_4$ eine purpurrote Färbung (WH., *Soc.* **83**, 42).

Oximinomalonsäure-bis-diphenylamid, Isonitrosomalonsäure-bis-diphenylamid, Oxim des Mesoxalsäure-bis-diphenylamids $C_{27}H_{21}O_3N_3 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. Hellgelbe Prismen. F: 237—238° (Zers.) (WH., *Chem. N.* **89**, 236). — $KC_{27}H_{20}O_3N_3$. Gelbe Nadeln. — Der Äthyläther schmilzt bei 164—165°; das Acetylderivat schmilzt bei 190°; das Benzoylderivat schmilzt bei 175°.

Mesoxalsäure-bis-[phenylimid-chlorid] $C_{15}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CO\cdot CCl:N\cdot C_6H_5$. *B.* Man mischt bei —20° 5 ccm Phenylisocyanid mit 5 ccm $COCl_2$, läßt 1 Stde., vor Feuchtigkeit geschützt, stehen, läßt die Temperatur auf 0° steigen, kühlt wieder ab usf.

(NEF, *A.* **270**, 286). — Dickes, gelbes Öl. Kp_{15-20}: 145—152°. — Gibt mit Wasser das Hydrat des Mesoxalsäure-dianilids (S. 529). Mit verd. Natronlauge entsteht viel Phenylisocyanid.

Phenyliminobernsteinsäure-diäthylester, Oxalessigsäure-diäthylester-anil bezw. **α-Anilino-äthylen-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester** $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von 2 Tln. auf 0° gekühltem Oxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 782) mit 1 Tl. Anilin (W. WISLICENUS, SPIRO, *B.* **22**, 3348). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Liefert mit Anilin bei 150° das Phenylimino-succinanil bezw. Anilinomaleinanil (Syst. No. 3237).

α-Oxo-bernsteinsäure-α-anilid, Oxalessigsäure-monoanilid $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Als Enolformen hiervon können die in den beiden folgenden Artikeln behandelten diastereoisomeren Verbindungen α-Oxy-maleinsäure-α-anilid und α-Oxy-fumarsäure-α-anilid betrachtet werden.

α-Oxy-maleinsäure-α-anilid, Oxymaleinanilsäure (vgl. Bd. III, S. 777) $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Oxymaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2490) durch Behandlung seines Pyridinsalzes mit Anilin in absol. Alkohol bei —15° und Eintragen der entstandenen klaren Flüssigkeit in 5n-Salzsäure (WOHL, *B.* **40**, 2289; WOHL, LIPS, *B.* **40**, 2296). — Krystalle (aus viel siedendem Benzol). Schmilzt bei 112—113° unter Zersetzung (W., L.). Eine 1%ige wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$-Lösung eine tiefdunkelrote Färbung (W., L.). — Kann in absolut-alkoholischer Lösung bis fast zu deren Siedepunkt erwärmt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; gibt aber bei Zusatz von Anilin schon bei —13° Kohlensäure und Brenztraubensäureanilid; diese Wirkung wird auch durch Pyridin hervorgebracht (W.; W., L.). Liefert mit n-Natronlauge das Natriumsalz (s. u.) (W., L.). Wird durch 10n-Schwefelsäure in Oxyfumaranilsäure umgelagert (W.; W., L.). Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 40—43° Oxalessigsäureanil bezw. Oxymaleinsäureanil (Syst. No. 3237); beim gelinden Kochen entstehen Acetoxymaleinsäureanil (Syst. No. 3240) und Xanthoxalanil $C_{20}H_{12}O_5N_2$ (Syst. No. 3633) (W., FREUND, *B.* **40**, 2302, 2303). — Natriumsalz. Fast farblose Körner. F: 156—158° (Zers.); etwas löslich in absol. Alkohol; löslich in 20 Tln. Wasser von 22° (W., L.).

α-Oxy-fumarsäure-α-anilid, Oxyfumaranilsäure (vgl. Bd. III, S. 777) $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Oxymaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2490) durch Behandlung seines Pyridinsalzes mit Anilin in absol. Alkohol bei —20° und Eintragen der entstandenen klaren Flüssigkeit in überschüssige 10n-Schwefelsäure (WOHL, LIPS, *B.* **40**, 2297). — Krystalle (aus Benzol). F: 141—142° (Zers.); die Lösung in verd. Alkohol wird durch $FeCl_3$ tiefdunkelrot (W., L.). — Kann in absolut-alkoholischer Lösung bis fast zu deren Siedepunkt erwärmt werden ohne Zersetzung zu erleiden, gibt aber bei Zusatz von Anilin bei —13° Kohlensäure und Brenztraubensäureanilid (W., *B.* **40**, 2291). Liefert mit Anilin das — nicht isolierte — Anilinsalz der Oxymaleinanilsäure, aus dem diese mit 5 n-Salzsäure freigemacht werden kann (W., L.).

Phenylimino-bernsteinsäure-monoanilid bezw. **Anilino-äthylen-α.β-dicarbonsäure-monoanilid** (Anilino-maleinanilsäure) $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(NH \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Phenylimino-succinanil bezw. Anilinomaleinanil (Syst. No. 3237) und der β-Phenylimino-propionsäure bezw. β-Anilino-acrylsäure (S. 517), beim Kochen einer wäßrigen Lösung von hochschmelzender α.α'-Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 623) mit Anilin (REISSERT, TIEMANN, *B.* **19**, 626; R., *B.* **26**, 1759; vgl. MICHAEL, *Am.* **9**, 186; *B.* **19**, 1377; R., *B.* **19**, 1644). Neben dem genannten Anil beim Kochen von Chlor- oder Bromfumarsäure mit Anilin und Wasser (MI., *B.* **19**, 1377; R., *B.* **19**, 1644), sowie beim Kochen von Brommaleinsäure (Bd. II, S. 754) mit Anilin in Gegenwart von Wasser (M., *Am.* **9**, 185; *B.* **19**, 1377). Aus dem Phenylimino-succinanil bezw. Anilinomaleinanil beim Behandeln mit Alkalien (M., *B.* **19**, 1377; R., *B.* **19**, 1645). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175° (R., T.), 176° (M., *Am.* **9**, 186; *B.* **19**, 1377). Leicht löslich in heißem Wasser (M., *Am.* **9**, 186). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Anilin und β-Phenylimino-propionsäure (R., *B.* **19**, 1645).

Oxalessigsäure-äthylester-anilid, Äthoxalylessigsäure-anilid $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man übergießt alkoholfreies Natriumäthylat (bereitet aus 15 g Natrium) mit ziemlich viel Benzol, fügt 100 g Diäthyloxalat und darauf eine Lösung von 88 g Acetanilid in Benzol hinzu; bei mehrtägigem Stehen scheidet sich die Natriumverbindung des Äthoxalyl-essigsäureanilids (S. 532) ab; in Lösung bleibt die Natriumverbindung des Oxalessigsäureanils $NaC_{10}H_6O_3N$ (Syst. No. 3237); man löst die Natriumverbindung in kleinen Portionen (0,3—0,5 g) durch rasches kurzes Aufkochen in Wasser (2—3 ccm), kühlt in Eiswasser und säuert rasch (mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure)

an; durch Schütteln wird das ausgeschiedene Öl zum Erstarren gebracht (W. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **24**, 1248). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — Beim Erhitzen über 130° tritt Gasentwicklung und Rotfärbung ein. Zersetzt sich rasch unter Bildung von Xanthoxalanil $C_{20}H_{12}O_5N_2$ (Syst. No. 3633). — $NaC_{12}H_{12}O_4N$. Täfelchen (aus Alkohol). Wird von heißem Wasser zersetzt.

Oxalessigsäure - äthylester - äthylanilid, Äthoxalylessigsäure - äthylanilid $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-acetanilid, Diäthyloxalat und Natriumäthylat in Äther (W. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **24**, 1254). Zur Reinigung stellt man die Kupferverbindung dar und zersetzt sie mit verd. Schwefelsäure. — Prismen (aus Äther). F: 67—69°. Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser; unlöslich in verd. Natronlauge. Gibt in alkoh. Lösung eine dunkelrote Eisenchloridreaktion. — $Cu(C_{14}H_{16}O_4N)_2$. Hellgrüne Nädelchen (aus Alkohol). F: 137—139°.

Phenyliminomethylmalonsäure-diäthylester bezw. Anilinomethylenmalonsäurediäthylester $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und *α.γ*-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) unter Selbsterwärmung (BAND, *A.* **285**, 144; RUHEMANN, MORRELL, *B.* **27**, 2744). Aus Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 469) und Anilin beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade (CLAISEN, HAASE, *A.* **297**, 77). Bei Einw. von Anilin oder Wasserdampf auf *β*-Anilino-*α.α'*-dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester (S. 515) (GUTHZEIT, *B.* **30**, 1758). — Krystalle (aus Petroläther), Tafeln (aus Äther-Ligroin). F: 48° (B.), 48—49° (R., M.), 50° (C., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (R., M.). — Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Anilin entsteht Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid (S. 533) (B.). Färbt sich, in konz. Schwefelsäure gelöst, mit $FeCl_3$ blau, mit $K_2Cr_2O_7$ erst tiefblau, dann weinrot (B.).

Phenyliminomethylmalonsäure-methylester-nitril, *β*-Phenylimino-*α*-cyan-propionsäure-methylester bezw. Anilinomethylenmalonsäure-methylester-nitril, *β*-Anilino-*α*-cyan-acrylsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxymethylencyanessigsäure-methylester (Bd. III, S. 469) und Anilin (DE BOLLEMONT, *Bl.* [3] **25**, 45). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

Phenyliminomethylmalonsäure-äthylester-nitril, *β*-Phenylimino-*α*-cyan-propionsäure-äthylester bezw. Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-nitril, *β*-Anilino-*α*-cyan-acrylsäure-äthylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und Äthoxymethylencyanessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 470) oder aus Anilin und Formylcyanessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 788) (DE BO., *Bl.* [3] **25**, 44). Durch 1½-stdg. Erhitzen von 5 g N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) mit 3 g Cyanessigester (Bd. II, S. 585) auf 150° (DAINS, *B.* **35**, 2510). — Tafeln (aus Alkohol). F: 105° (DE B.), 106—107° (D.). — Liefert mit Brom in Eisessig eine bei 148° schmelzende, krystallinische Verbindung (Monobromderivat oder HBr-Additionsprodukt?) (D.).

Phenyliminomethylmalonsäure-propylester-nitril, *β*-Phenylimino-*α*-cyan-propionsäure-propylester bezw. Anilinomethylenmalonsäure-propylester-nitril, *β*-Anilino-*α*-cyan-acrylsäure-propylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Prismen. F: 89—90° (DE BO., *Bl.* [3] **25**, 45).

Phenyliminomethylmalonsäure-isoamylester-nitril, *β*-Phenylimino-*α*-cyan-propionsäure-isoamylester bezw. Anilinomethylenmalonsäure-isoamylester-nitril, *β*-Anilino-*α*-cyan-acrylsäure-isoamylester $C_{15}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Äthoxymethylencyanessigsäure-isoamylester (Bd. III, S. 470) (DE BO., *Bl.* [3] **25**, 45). — Blättchen (aus Alkohol). Beginnt bei 85—86° zu schmelzen und schmilzt vollständig bei 90°.

Phenyliminomethylmalonsäure-monoanilid bezw. Anilinomethylenmalonsäure-monoanilid $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO_2H):CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei ¼-stdg. Kochen von ca. 1 g Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid (S. 533) mit 10 ccm absol. Alkohol und 10 ccm 20%iger Natronlauge (BAND, *A.* **285**, 124). — Blättchen (aus Alkohol). F: 182,5° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Äther. — $AgC_{16}H_{13}O_3N_2$. Schleimiger Niederschlag.

Formylmalonsäure-äthylester-anilid bezw. Oxymethylenmalonsäure-äthylester-anilid $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot OH$. *B.* Aus Natriumformylessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 627) und Phenylisocyanat (S. 437) in Äther; man kühlt zunächst und läßt dann 5 Tage stehen; zur Zersetzung der Natriumverbindung wird heißes Wasser und überschüssige Essigsäure zugegeben (MICHAEL, *J.* **29**, 1794; **38**, 35). — Prismen (aus Alkohol). F: 52—53°; schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich

in heißem Alkohol; leicht löslich in Na_2CO_3; liefert mit Phenylhydrazin in überschüssigem Eisessig das Phenylhydrazon (Syst. No. 2050). — $NaC_{12}H_{12}O_4N + 2H_2O$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Etwas löslich in Wasser.

Äthyliminomethylmalonsäure-äthylester-anilid bezw. **Äthylaminomethylenmalonsäure-äthylester-anilid** $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:N\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Phenylimino-cumalin-dihydrid-(5.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:CH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC—O—C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) mit ätherischer Äthylaminlösung (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] **80**, 58). — Nadeln (aus Äther). F: 84°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

Phenyliminomethylmalonsäure-äthylester-anilid bezw. **Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid** $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° (Bd. IX, S. 1011) beim Erhitzen mit Anilin, neben Malonsäure-dianilid (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] **80**, 419). Durch 3-stdg. Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) mit Malonsäurediäthylester im geschlossenen Rohr auf 150° (DAINS, *B.* **35**, 2507). Neben Malonsäuredianilid bei 1-tägigem Erhitzen von 5 g α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) mit 10 g Anilin auf 145—150° (BAND, *A.* **285**, 129, 134). Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von Iminomethyl-malonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 787) mit Anilin (RUHEMANN, MORRELL, *B.* **27**, 2745). Beim Kochen äquimolekularer Mengen Phenyliminomethylmalonsäure-diäthylester (S. 532) mit Anilin (B., *A.* **285**, 145). Bei längerem Stehen von 6-Imino-cumalin-dihydrid-(5.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}CH—CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC—O—C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) oder von 6-Äthylimino-cumalin-dihydrid-(5.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Anilin (B., *A.* **285**, 147, 148), desgleichen bei 3-stdg. Erhitzen von 0,5 g 6-Phenylimino-cumalin-dihydrid-(5.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 6 ccm Anilin auf 100° (B., *A.* **285**, 128). Man trägt allmählich 5 g 6-Äthoxy-cumalin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}CH—C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC—O—C\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2626) in 30 g Anilin ein und läßt 15—20 Stdn. stehen (B., *A.* **285**, 123). — Nadeln (aus viel Alkohol). F: 117° (B., *A.* **285**, 123), 118° (R., M., *B.* **27**, 2745). Löslich in 230 Tln. absol. Alkohol und 200 Tln. Ligroin, leicht in Äther, Benzol, CS_2 und Aceton, sehr leicht in Chloroform (B., *A.* **285**, 124). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch $K_2Cr_2O_7$-Lösung intensiv blau; die Färbung geht allmählich in Violett, Weinrot und Braun über und verschwindet nach längerer Zeit völlig (B., *A.* **285**, 130). — Nimmt, in Schwefelkohlenstoff gelöst, 2 At.-Gew. Brom auf (B., *A.* **285**, 130). Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge Phenyliminomethylmalonsäure-monoanilid (S. 532) (B., *A.* **285**, 124). Liefert beim Kochen mit Anilin Malonsäure-dianilid (S. 293) (B., *A.* **285**, 136).

β-Phenylimino-glutarsäure-diäthylester bezw. **β-Anilino-glutaconsäure-diäthylester** $C_{15}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und Acetondicarbonsäurediäthylester (Bd. III, S. 791) bei gewöhnlicher Temp. (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3442). — Der Schmelzpunkt der aus Methylalkohol krystallisierten Substanz ist ca. 87°; aus Äther erhält man Krystalle vom Schmelzpunkt 97—98°, leicht löslich, außer in Wasser; wird durch verd. Mineralsäuren in die Komponenten gespalten; die alkoholisch-wäßrige Lösung der Substanz wird von $FeCl_3$ gelbbraun gefärbt (B., G.). — Vereinigt sich mit wasserfreier Blausäure zum β-Anilino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-nitril (S. 514) (SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* **35**, 2081).

Aceton-α.α'-dicarbonsäure-äthylester-anilid $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge aus Anilin und Acetondicarbonsäurediäthylester durch 24-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad, neben β-Phenylimino-glutarsäure-äthylester-anilid (S. 534) und Aceton-α.α'-dicarbonsäure-dianilid (S. 534); zur Trennung dieser drei Verbindungen versetzt man das Reaktionsprodukt zunächst mit Benzol, wodurch nach einiger Zeit Acetondicarbonsäure-dianilid abgeschieden wird. Nach Abdestillieren des größten Teils des Benzols aus dem Filtrat und mehrtägigem Stehen scheidet sich β-Phenylimino-glutarsäure-äthylester-anilid ab. Aus den Mutterlaugen hiervon wird durch Dampfstrom das Benzol und Anilin entfernt und dadurch das Acetondicarbonsäure-äthylester-anilid erhalten (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3443). Aus β-Phenylimino-glutarsäure-äthylester-anilid durch Behandeln mit verd. Salzsäure (B., G.). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin;

löslich in verd. Sodalösung. Die wäßrig-alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-chinolin-essigsäure-(4) (Syst. No. 3341).

β-Phenylimino-glutarsäure-äthylester-anilid bezw. **β-Anilino-glutaconsäure-äthylester-anilid** $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(NH\cdot C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Methylalkohol). Der Schmelzpunkt ist schwankend; ein aus Äther krystallisiertes Präparat schmolz bei 129—130°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther; verdünnte Salzsäure spaltet in Anilin und Acetondicarbonsäure-äthylester-anilid (B., G., *B.* **33**, 3444).

Aceton-α.α'-dicarbonsäure-dianilid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2CO$. *B.* s. im Artikel Acetondicarbonsäure-äthylester-anilid. — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 155°; schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol; löst sich unverändert in kalter Natronlauge (B., G., *B.* **33**, 3443). Die wäßr.-alkoh. Lösung wird von $FeCl_3$ violett gefärbt (B., G.). — Beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-chinolin-essigsäure-(4) (Syst. No. 3341) (B., G.).

[Aceton-α.α'-dicarbonsäure]-dianil $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:C{<}{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}{>}N\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot C{<}{}^{CH\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}{>}N\cdot C_6H_5$ oder $OC{<}{}^{N(C_6H_5)}_{CH_2}{>}C{<}{}^{N(C_6H_5)}_{CH_2}{>}CO$ oder $C_6H_5\cdot N:C{<}{}^{O}_{CH_2}{>}C{<}{}^{O}_{CH_2}{>}C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester durch Einw. von Anilin in der Kälte und Erhitzen des Reaktionsproduktes im Vakuum (EMERY, *B.* **23**, 3764). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 275°.

γ-Phenylimino-brenzweinsäure-dimethylester bezw. **γ-Anilino-itaconsäure-dimethylester** $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Formylbernsteinsäuredimethylester (Bd. III, S. 795) und Anilin in Methylalkohol (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 369). — Nadelbüschel (aus Essigester). F: 91—93°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Acetylmalonsäure-äthylester-anilid $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Acetessigester beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (DIECKMANN, *B.* **33**, 2004; MICHAEL, *B.* **38**, 43; MI., COBB, *A.* **363**, 71) oder beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbad (BEHREND, MEYER, *B.* **33**, 623). Die Natriumverbindung entsteht aus Phenylisocyanat und Natriumacetessigester in Äther (MI., *B.* **29**, 1794), die Kupferverbindung analog aus Kupferacetessigester in Äther (MI., *B.* **38**, 31) oder Chloroform (DIE., HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4632). Die Natriumverbindung entsteht auch bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Cyanformanilid auf 2 Mol.-Gew. Natriumacetessigester in Alkohol (DIE., KÄMMERER, *B.* **38**, 2982). Acetylmalonsäure-äthylester-anilid erhält man beim Zufügen von Wasser zur Lösung von β-Imino-äthylmalonsäure-äthylester-anilid (s. u.) in konz. Schwefelsäure unter Kühlen (BE., ME.). — Prismen oder Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 56—57° (BE., ME.), 57° (MI., CO.), 57—58° (DIE.). Ziemlich schwer, aber unzersetzt flüchtig mit Wasserdampf (DIE.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und heißem Alkohol, kaum in Wasser (DIE.). Leicht löslich in Soda und Barytwasser (DIE.). Kupferacetat fällt ein schwer lösliches Kupfersalz (DIE.). $FeCl_3$ färbt die Lösungen intensiv braunrot (DIE.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Acetessigester, Phenylisocyanat und einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Produkt (DIE.). Läßt sich durch Erwärmen mit Alkali in Malonanilsäure und Essigsäure spalten (DIE.). Mit Semicarbazidacetat entstehen Nadeln vom Schmelzpunkt 152—154°, die durch Umkrystallisieren aus Wasser in ein bei 210—220° schmelzendes Produkt übergehen (MI., *B.* **38**, 43). — $Cu(C_{13}H_{14}O_4N)_2$. Grauweiße Masse (MI., *B.* **38**, 31).

β-Imino-äthylmalonsäure-äthylester-anilid bezw. **β-Amino-äthylidenmalonsäure-äthylester-anilid** $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) und Phenylisocyanat, neben β-[ω-Phenylureido]-crotonsäure-äthylester (S. 365) (BEHREND, MEYER, *B.* **33**, 622; BE., M., BUCHHOLZ, *A.* **314**, 209). Aus β-Imino-äthylmalonsäure-äthylester-thioanilid (S. 535) und Silbercarbonat (BEHREND, HESSE, *A.* **329**, 341, 345). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BE., M., BU.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 268). F: 125—126° (BE., M.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, Petroläther, Ligroin, Benzol, Chloroform, leicht in warmem Alkohol (BE., M., BU.). Wird beim andauernden Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Anilin, Ammoniak und CO_2 zersetzt; unter geeigneten Bedingungen kann beim Erwärmen mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge als Zwischenprodukt Acetessigsäureanilid erhalten werden (BE., M., BU.). Fügt man zur Lösung in konz. Schwefelsäure Wasser, so entsteht Acetylmalonsäure-äthylester-anilid (BE., M.; BE., M., BU.).

β-Imino-propan-α-carbonsäuremethylester-α-thiocarbonsäureanilid, β-Imino-äthylmalonsäure-methylester-thioanilid bezw. **β-Amino-α-propylen-α-carbonsäure-methylester-α-thiocarbonsäureanilid, β-Amino-äthylidenmalonsäure-methylester-thioanilid** $C_{12}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von β-Amino-crotonsäure-methylester (Bd. III, S. 632) und Phenylsenföl auf dem Wasserbad (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 26). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154°. Fast unlöslich in Äther und Wasser.

β-Imino-propan-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäureanilid, β-Imino-[äthylmalonsäure]-äthylester-thioanilid bezw. **β-Amino-α-propylen-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäureanilid, β-Amino-äthylidenmalonsäure-äthylester-thioanilid** $C_{13}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (BEHREND, HESSE, *A.* **329**, 342; vgl. BE., MEYER, BUCHHOLZ, *A.* **314**, 224). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BE., M., BU.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 269). F: 135—136°; schwer löslich in Äther, kaum in Wasser (BE., M., BU.). — Wird von konz. Salzsäure zerlegt unter Bildung von H_2S, NH_3, Anilin, Alkohol, Essigsäure und Malonsäure (BE., HES.).

β-Methylimino-propan-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäureanilid, β-Methylimino-äthylmalonsäure-äthylester-thioanilid bezw. **β-Methylamino-α-propylen-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäureanilid, β-Methylamino-[äthylidenmalonsäure]-äthylester-thioanilid** $C_{14}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH[C(:N\cdot CH_3)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C[:C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[Methylamino]-crotonsäure-äthylester (Bd. IV, S. 80) und Phenylsenföl in der Kälte (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 27). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108°.

Acetylmalonsäure-äthylester-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (S. 449) und Acetessigester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (TRAUBE, EYME, *B.* **32**, 3178). — F: 109°.

Hydrochelidonsäure-monoanilid $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig Dianilid beim kurzen Erhitzen äquimolekularer Mengen Hydrochelidonsäureanhydrid (Bd. III, S. 805) und Anilin auf 120—130°; man entfernt das Monoanilid durch Ausziehen mit kaltem wäßrigem Ammoniak (VOLHARD, *A.* **267**, 65). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 138—139°. — $AgC_{13}H_{14}O_4N$. Niederschlag.

Hydrochelidonsäure-dianilid $C_{19}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CO$. *B.* Neben wenig Monoanilid bei längerem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Hydrochelidonsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Anilin (VOLHARD, *A.* **267**, 65). Aus Hydrochelidonsäure-dimethylester beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Anilin am Rückflußkühler (V.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 186—187°.

β-Acetyl-glutarsäure-anil $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot HC<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$ oder

$HC<^{CH_2\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5}_{CH_2\cdot CO\cdot O}>C\cdot CH_3$ oder $HC<^{CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot O}_{CH_2\cdot CO\text{———}O}>C\cdot CH_3$. *B.* Ein äquimolekulares Gemenge von β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid (Bd. III, S. 809) und Anilin wird auf 100° erhitzt (EMERY, *A.* **295**, 116). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser oder Methylalkohol). F: 154° (E.), 149° (FITTIG, ROTH, *A.* **314**, 24). Kaum löslich in Ligroin, leicht in heißem Wasser, in Chloroform, Eisessig und Alkohol; unlöslich in Natronlauge, löslich in konz. Schwefelsäure (E.).

β-Acetyl-glutarsäure-imid-anil $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:NH)\cdot HC<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$ oder $HC<^{CH_2\text{—}CO\text{—}N\cdot C_6H_5}_{CH_2\cdot CO\cdot NH}>C\cdot CH_3$ oder $HC<^{CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot O}_{CH_2\cdot C(:NH)\cdot O}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von β-Acetyl-glutarsäure-anil (s. o.) mit der zehnfachen Menge konzentriertem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (EMERY, *A.* **295**, 118). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 207,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

α-Phenyliminomethyl-glutaconsäure bezw. **α-Anilinomethylen-glutaconsäure** $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3 Tln. roher Cumalinsäure $\begin{matrix}O\cdot CH:C\cdot CO_2H\\ OC\cdot CH:CH\end{matrix}$ (Syst. No. 2619), gelöst in

10 Tln. Alkohol, und 2 Tln. Anilin (v. PECHMANN, *A.* **273**, 179). — Kanariengelber Niederschlag. F: 120—121°. Sehr schwer löslich. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht N-Phenyl-α-pyridon-β'-carbonsäure! (Syst. No. 3366). Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 220—223° schmelzende, in gelben Blättchen krystallisierende Verbindung $C_{12}H_9O_3N$.

α-Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1—2-tägigem Stehen einer äther. Lösung von 10 Tln. Cumalinsäuremethylester (Syst. No. 2619) mit 6 Tln. Anilin (v. P., *A.* **273**, 180; vgl. v. P., WELSH, *B.* **17**, 2393). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Schäumen (v. P., W.). Leicht löslich in heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (v. P., W.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung einer Verbindung, die aus Eisessig in Blättchen vom Schmelzpunkt 239° krystallisiert (v. P.). Liefert beim Kochen mit Natronlauge N-Phenyl-α-pyridon-β'-carbonsäure! (Syst. No. 3366) (v. P.). Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid erzeugen eine bei 154—155° schmelzende, in Prismen krystallisierende Verbindung $C_{13}H_{13}O_4N$ (v. P.).

Dimethylester $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man führt den α-Methylester in das Silbersalz über und erwärmt dieses mit Methyljodid in Gegenwart von Äther auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, *A.* **273**, 178). Aus α-[Methoxymethylen]-glutaconsäure-dimethylester (Bd. III, S. 472) oder α-Formyl-glutaconsäure-dimethylester (Bd. III, S. 825), gelöst in Methylalkohol, und Anilin (v. P.). — Krystallisiert (aus heißem Alkohol) in Nadeln, die bei 107—108° sintern und gelb werden und bei 117—118° schmelzen; bleiben die aus Alkohol krystallisierten Nadeln in der Mutterlauge stehen, so gehen sie in gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 119° bis 120° über. Unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht wenig N-Phenyl-α-pyridon-β'-carbonsäure!

Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-anilid-(3)-nitril-(1), 1-Cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-anilid $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_6(:O)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 1-Cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. X, S. 846) mit Anilin (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 701). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170°.

Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.1)-äthylester-anilid $C_{16}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_8(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 601) (DIECKMANN, *A.* **317**, 104). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther und Alkohol; unlöslich in Alkali. Gibt keine $FeCl_3$-Reaktion. An feuchter Luft beständig. — Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. methylalkoholischen Kalis entsteht α-Carboxy-pimelinsäure-α-anilid (S. 317).

1-Methyl-cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-anilid-(3)-nitril-(1), 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-anilid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_5(:O)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. X, S. 848) beim Kochen mit Anilin (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 703). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

δ-Phenylimino-α.β-pentadien-α.γ-dicarbonsäure-diäthylester, Anil des α-Acetyl-allen-α.γ-dicarbonsäure-diäthylesters $C_{17}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Acetyl-allen-α.γ-dicarbonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 829) in Anilin (RUHEMANN, *Soc.* **71**, 326). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Spaltet, mit Salzsäure gekocht, Anilin ab.

Phenylimino-homophthalsäure, Phthalonsäure-α-anil[1] $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Anilinsalz[2]) entsteht durch Behandeln von Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) in verdünnter wäßriger Lösung mit Anilin (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 97241; *C.* **1898** II, 524). — Anilinsalz. Gelblich gefärbte Blättchen. F: 165°. Das Anilinsalz, in Xylol gelöst, liefert beim Erhitzen Phthalaldehydsäure-anil (S. 521).

β-Phenylimino-benzylmalonsäure-diäthylester bezw. β-Anilino-benzalmalonsäure-diäthylester $C_{20}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Malonsäureester und Bis-[phenylimino-benzyl]-malonsäure-diäthylester (S. 538) beim Versetzen von Natriummalonsäurediäthylester mit Benzoesäure-phenylimidchlorid (S. 272). Man erwärmt $^1/_4$ Stde. lang auf dem Wasserbade, gibt dann

[1]) Stellungsbezeichnung von „Phthalonsäure" in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 857.
[2]) FUSON (*Am. Soc.* **48** [1926], 1094) gibt für das Anilinsalz die Formel $C_{15}H_{11}O_4N + C_6H_5\cdot NH_2$ an.

Wasser hinzu und schüttelt mit Äther aus. Die äther. Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich zunächst β-Phenylimino-benzylmalonsäure-diäthylester aus und dann Bis-[phenylimino-benzyl]-malonsäure-diäthylester (JUST, *B.* **18**, 2624; D. R. P. 33497; *Frdl.* **1**, 200). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (J., *B.* **19**, 2624). — Zerfällt beim Erhitzen auf 150° in Alkohol und 4-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3344) (J., *B.* **18**, 2633; D. R. P. 33497). Wird beim 2—3-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° in Äthylchlorid, CO_2, Acetophenon und Anilin zerlegt (J., *B.* **19**, 2628).

Benzoylmalonsäure-äthylester-anilid bezw. β-Oxy-benzalmalonsäure-äthylester-anilid $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) und Phenylisocyanat bei Zimmertemperatur (MICHAEL, *B.* **38**, 43) oder bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° (MI., COBB, *A.* **363**, 73) oder bei Einw. in Gegenwart von Alkali (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4633). Aus Natrium-benzoylessigsäure-äthylester und Phenylisocyanat in absol. Äther (MI., *B.* **38**, 33). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (DI., HO., ST.), 145—146° (nach vorherigem Erweichen) (MI.). Unlöslich in Wasser und heißem Petroläther, löslich in Alkohol und Benzol; ist in Alkalien erst beim Erwärmen löslich (MI.). Eisenchloridreaktion braunrot; wird durch alkoh. Kali in Benzoesäure und Malonanilsäure gespalten (DI., HO., ST.).

α-Phenyliminomethyl-homophthalsäure-diäthylester bezw. α-Anilinomethylen-homophthalsäure-diäthylester $C_{20}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Oxymethylen-homophthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 863) beim Stehen oder bei kurzem Kochen (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3267). Durch Einw. von salzsaurem Anilin auf das Kaliumsalz des Oxymethylen-homophthalsäure-diäthylesters in verd. Alkohol (D., M.). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 102,5°. Kaum löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Durch Kochen mit Anilin oder Erhitzen für sich auf 220° entsteht 2-Phenyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)-äthylester $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\\ CO\text{———}N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3366). Bei der Verseifung mit kalter alkoholischer Kalilauge entsteht 2-Phenyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4).

Phenacetylmalonsäure-anilid-nitril, γ-Phenyl-α-cyan-acetessigsäure-anilid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht γ-Phenyl-α-cyan-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 866) kurze Zeit mit überschüssigem Anilin (SMITH, THORPE, *Soc.* **81**, 1903). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung tiefrot. — Gibt mit verd. Schwefelsäure Anilin, Malonsäure, Phenylessigsäure.

Äthyl-phenacetyl-malonsäure-anilid-nitril, α-Äthyl-γ-phenyl-α-cyan-acetessigsäure-anilid $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-γ-phenyl-α-cyan-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 871) beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin (SMITH, THORPE, *Soc.* **91**, 1906). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4')-monoanilid $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4')-dichlorid (Bd. X, S. 883) durch Behandlung mit überschüssigem Anilin in Äther und Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser (LIMPRICHT, *A.* **309**, 105). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, nicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin. — $AgC_{21}H_{14}O_4N$. Weißes, lichtempfindliches Krystallpulver. — $Ba(C_{21}H_{14}O_4N)_2$. Krystallpulver.

Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4')-dianilid $C_{27}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4')-dichlorid und Anilin in Benzol (L., *A.* **309**, 107). — Krystalle (aus Alkohol). F: 227°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

Dianilino-bis-benzamino-bernsteinsäure (?) $C_{30}H_{26}O_6N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(NH\cdot C_6H_5)(CO_2H)\cdot C(NH\cdot C_6H_5)(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (?) s. bei Hippuroflavin, Bd. IX, S. 233.

α.α'-Dioxo-pimelinsäure-dianilid $C_{19}H_{18}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methylenbisoxalessigsäure-dianhydrid $(\overline{CO\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2})_2CH_2$ (Syst. No. 2798) mit Anilin (GAULT, *Bl.* [4] **1**, 31). — *Darst.* Man löst 1 Mol.-Gew. Methylenbisoxalessigsäure-dianhydrid und 2 Mol.-Gew. Anilin in Essigester, setzt etwas Wasser hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis der Essigester verdunstet ist und die CO_2-Entwicklung auf-

gehört hat (Blaise, Gault, *Bl.* [4] 1, 82). — Wollige Nadeln (aus siedendem Benzol). F: 192—193°; sehr wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln; unlöslich in $KHCO_3$ (B., G.).

α.α'-Dioxo-γ-methyl-pimelinsäure-dianilid $C_{20}H_{20}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. Äthylidenbisoxalessigsäure-dianhydrid (Syst. No. 2798) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Essigester, gibt etwas Wasser hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis der Essigester verdampft ist und die CO_2-Entwicklung aufhört (Blaise, Gault, *Bl.* [4] 1, 87). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 135°. Unlöslich in $KHCO_3$.

Monoanil des β.α'-Dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure-dimethylesters $C_{16}H_{19}O_5N$ = $C_6H_5 \cdot N:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot N:C(CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β.α'-Dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure-dimethylester (Bd. III, S. 839) und Anilin (Conrad, *B.* **33**, 3435). — Schwefelgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 81°. Löslich in siedendem Benzol, Chloroform, Petroläther und Äther.

α.α'-Dioxo-γ-äthyl-pimelinsäure-dianilid $C_{21}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Propylidenbisoxalessigsäure-dianhydrid (Syst. No. 2798) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Essigesterlösung (Blaise, Gault, *Bl.* [4] 1, 90). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 114°. Unlöslich in $KHCO_3$.

α.α'-Dioxo-γ-n-hexyl-pimelinsäure-dianilid $C_{25}H_{30}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Önanthylidenbisoxalessigsäure-dianhydrid und 2 Mol.-Gew. Anilin in Essigesterlösung (Blaise, Gault, *Bl.* [4] 1. 92). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104°.

4-Phenylimino-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester bezw. **4-Anilino-cyclopenten-(3)-on-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester** $C_{17}H_{19}O_5N$ =

$$\begin{array}{l}C_6H_5 \cdot N:C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \quad OC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\end{array}\!\!>\!CH_2 \text{ bezw. } \begin{array}{l}C_6H_5 \cdot NH \cdot C:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \quad OC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\end{array}\!\!>\!CH_2$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch 1/2-stdg. Erwärmen von Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Bd. X, S. 893) mit Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Dieckmann, *B.* **35**, 3208). — Gelbliche Krystalle (aus Methylalkohol). F: 107°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich; ziemlich leicht löslich in Soda. Färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun.

Monoanilid der 1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2[1]) (vgl. Bd. X, S. 903) $C_{20}H_{21}O_5N$ =

$$\begin{array}{l}HC{=\!=}C(CH_3){-}{-}CO \\ CH_3 \cdot HC \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H)\end{array}\!\!>\!C:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \text{ oder}$$

$$\begin{array}{l}HC{=\!=}C(CH_3){-}{-}CO \\ CH_3 \cdot HC \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)\end{array}\!\!>\!C:C(CH_3) \cdot CO_2H.$$

B. Aus dem (durch Einw. von PCl_5 auf α.γ-Dimethyl-glutaconsäure erhaltenen) [1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2)]-anhydrid

$$\begin{array}{l}HC:C(CH_3) \cdot CO \cdot C:C(CH_3) \cdot CO \\ CH_3 \cdot HC{-\!-}CO{-\!-}C(CH_3) \cdot CO \cdot O\end{array}$$

(Syst. No. 2503) und Anilin (Feist, Reuter, *A.* **370**, 87). — F: 247—248°. Löslich in Soda.

α'-Imino-α-benzoyl-bernsteinsäure-α-äthylester-α'-phenylamidin $C_{19}H_{19}O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei ca. 1-stdg. Erhitzen von Anilin und β-Imino-α-benzoyl-β-cyan-propionsäure-äthylester („Dicyanbenzoylessigester") (Bd. X, S. 903) in Alkohol auf dem Wasserbade (Traube, Heinemann, *A.* **332**, 151). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 155°.

β-Phenyl-α-[α-phenylimino-äthyl]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester bezw. **β-Phenyl-α-[α-anilino-äthyliden]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester** (Anilinocrotonsäureäthylester-benzalacetessigester) $C_{25}H_{29}O_5N$ = $C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus β-Anilinocrotonsäure-äthylester (S. 518) und Benzalacetessigester (Bd. X, S. 731) auf dem Wasserbade (Knoevenagel, *B.* **36**, 2187). — Krystallfäden (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin, schwer löslich in Äther.

Bis-[phenylimino-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{33}H_{30}O_4N_2$ = $[C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5)]_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und Benzoesäure-phenyl-

imid-chlorid (S. 272), neben β-Phenylimino-benzylmalonsäure-diäthylester (S. 536) (JUST, *B.* **18**, 2625; D. R. P. 33497; *Frdl.* **1**, 200). — Blätter (aus Alkohol). F: 160°. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° unter Bildung von Äthylchlorid, CO_2, Benzoesäure und Anilin; beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure kann auch Essigsäure als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden (J., *B.* **18**, 2630).

β-Phenylimino-äthan-α.α.β-tricarbonsäure-α.β-diäthylester-α-anilid bezw. β-Anilino-äthylen-α.α.β-tricarbonsäure-α.β-diäthylester-α-anilid $C_{21}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Imino-cumalin-dihydrid-(5.6)-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad OC\text{———}O\text{———}C:NH \end{array}$$

(Syst. No. 2622) mit Anilin bei 14-tägigem Stehen (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] **80**, 60). — Citronengelbe Nädelchen (aus Äther). F: 175°.

β-Imino-α-cyan-glutarsäure-α-äthylester-α'-anilid $C_{14}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylester (Bd. III, S. 852) und überschüssigem Anilin (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1736). — Platten (aus absol. Alkohol). F: 180°.

α-Acetyl-γ-carbäthoxy-glutaconsäure-α-äthylester-γ-anilid $C_{18}H_{21}O_6N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 5 g α'-Methyl-α-pyron-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester $HC{\Large<}\begin{array}{l}C(CO_2\cdot C_2H_5)\text{——}CO\\C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)\end{array}{\Large>}O$ (Syst. No. 2621) mit 4 g Anilin 3 Stdn. auf dem Wasserbade (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1031). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol, Äther. Gibt mit $FeCl_3$ eine tiefbraune Färbung. — Beim Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali entsteht N-Phenyl-α'-methyl-α-pyridon-β.β'-dicarbonsäure

$HC{\Large<}\begin{array}{l}C(CO_2H)\text{———}CO\\C(CO_2H):C(CH_3)\end{array}{\Large>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3368).

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

α-Oxy-β-anilino-α-benzalamino-propionsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge, neben viel von dem bei 219° schmelzenden Anilinoessigsäure-benzalamid (S. 471) und neben dem bei 169° schmelzenden stereoisomeren Anilinoessigsäure-benzalamid, bei der Kondensation von Anilinoessigsäurenitril (S. 472) mit Benzaldehyd durch alkoh. Kali (v. MILLER, PLÖCHL, LUPPE, *B.* **31**, 2709). Aus Anhydroformaldehydanilin (Syst. No. 3796), Benzaldehyd und KCN, neben dem bei 219° schmelzenden Anilinoessigsäure-benzalamid (v. M., P., L.). Das Nitril (s. u.) entsteht neben der Säure bei der Kondensation von Anilinoessigsäurenitril mit Benzaldehyd und KCN in alkoh. Lösung; es wird durch längeres Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift (v. M., PL., L.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 239° (Aufschäumen). Sehr wenig löslich. — Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen Anilinoessigsäure, Benzaldehyd und NH_3.

Nitril $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kryställchen (aus Alkohol-Eisessig). F: 253° (v. M., PL., L., *B.* **31**, 2710).

β oder α-Oxy-α oder β-phenylimino-propionsäure, „Oxybrenztraubensäure"-anil $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot N:C(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus „Oxybrenztraubensäure" (Bd. III, S. 870) mit warmem Anilin (BERL, SMITH, *C.* **1908** II, 686). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

α-Oxy-β-anilino-α-benzalamino-buttersäure $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Äthyliden-anilin (S. 188) in Alkohol mit Benzaldehyd und KCN, gelöst in sehr wenig Wasser, bei Wasserbadtemperatur, neben α-Anilino-propionsäure-benzalamid (S. 489) (v. MILLER, PLÖCHL, HAMBURGER, *B.* **31**, 2716). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder KCN auf α-Anilino-propionitril (S. 489) und Benzaldehyd, ebenfalls neben α-Anilino-propionsäure-benzalamid (v. M., PL., H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220°.

β-Oxo-γ-anilino-α.α-dimethyl-buttersäure-methylester, γ-Anilino-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 696) in

Äther (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1206). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 64°. Verflüssigt sich beim längeren Stehen an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Äther und wäßriger Salzsäure. — Geht durch Erhitzen auf 160—180°, sowie beim Erhitzen mit wäßr. Salzsäure in 2.4-Dioxo-3.3-dimethyl-1-phenyl-pyrrolidin (Syst. No. 3201) über.

β-Chlor-α-oxy-γ-phenylimino-crotonsäure, Mucooxychlorsäure-anil $C_{10}H_8O_3NCl$ = $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CCl:C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von mucooxychlorsaurem Barium (Bd. III, S. 877) in verd. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 167). — Hellgelbe oder fast farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser); verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 oder bei 100° und wird dann tiefgelb. Prismen (aus Chloroform); F: 145—147° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in CS_2 und Ligroin. — Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem Salz. — $K_2C_{10}H_6O_3NCl$. Hellgelber Niederschlag. — $Ag_2C_{10}H_6O_3NCl$. Hellorangegelber, flockiger Niederschlag. — $Ba(C_{10}H_7O_3NCl)_2 + {}^1/_2H_2O$ (?). Hellgelbe Nadeln.

β-Brom-α-oxy-γ-phenylimino-crotonsäure, Mucooxybromsäure-anil $C_{10}H_8O_3NBr$ = $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CBr:C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Lösung von mucooxybromsaurem Barium in verd. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (HILL, PALMER, *Am.* **9**, 156). — Hellgelbe Nadeln mit 1H_2O (aus Wasser); wird über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 70° wasserfrei. Prismen (aus Chloroform); F: 131—132° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, heißem Chloroform und Benzol. Leicht löslich in Alkalicarbonaten. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem Salz. — $K_2C_{10}H_6O_3NBr$. Hellgelb. — $Ag_2C_{10}H_6O_3NBr$. Hellorangegelber Niederschlag. — $Ba(C_{10}H_7O_3NBr)_2 + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln.

3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-phenyliminomethyl-benzoesäure, Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure-anil bezw. **4.5.7-Tribrom-6-oxy-3-anilino-phthalid** $C_{14}H_8O_3NBr_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 951) und Anilin in heißem Eisessig

$CH:N\cdot C_6H_5$; Br·, ·CO_2H; Br·, ·Br; OH — bezw. — $C_6H_5\cdot NH\cdot HC$, O, CO; Br, ·Br, ·OH, Br

(ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 237). — Farblose Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol und Benzol. — Zersetzt sich oberhalb 200°. Gibt mit Alkali ein gelbes Salz, das sich aber farblos löst. — **Anilinsalz** $C_6H_7N + C_{14}H_8O_3NBr_3$. Gelbliche Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

6-Oxy-α-phenylimino-3-methyl-phenylessigsäure, 6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure-anil $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 957) mit Anilin in Eisessiglösung (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4283). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Benzin; löst sich in Natronlauge und wäßr. Sodalösung ohne Farbänderung und wird aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt; löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe.

Verbindung $C_{24}H_{26}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot HC{<}{CH(CH_3)—C(OH)(CN) \atop CH_2\cdot CH[C(CH_3):CH_2]}{>}CH_2$. Diese Formel kommt vielleicht dem Blausäureadditionsprodukt des 6-Phenyliminobenzyl-dihydrocarvons (S. 210) zu.

6-Oxy-5-methoxy-2-phenyliminomethyl-benzoesäure bezw. **7-Oxy-6-methoxy-3-anilino-phthalid** $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $O{<}{CH(NH\cdot C_6H_5) \atop CO}{>}C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$, **Methyläthernoropiansäure-anil.** *B.* Aus Methyläthernoropiansäure (Bd. X, S. 990) und Anilin in kalter alkoh. Lösung (LIEBERMANN, *B.* **29**, 2034; vgl. *B.* **30**, 694). — F: 199° (Zers.) (L., *B.* **29**, 2034). — $NaC_{15}H_{12}O_4N + 1(?)H_2O$ (L., *B.* **29**, 2034).

5.6-Dimethoxy-2-phenyliminomethyl-benzoesäure bezw. **6.7-Dimethoxy-3-anilino-phthalid** $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $O{<}{CH(NH\cdot C_6H_5) \atop CO}{>}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$, **Opiansäure-anil.** *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Tl. Opiansäure mit 1 Tl. Anilin und 10—15 Tln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **19**, 2284; vgl. L., *B.* **29**, 175). — Blättchen (aus Benzol durch Äther). F: 186—187°; unlöslich in kaltem Ammoniak, Sodalösung und verd. Alkalien; löslich in stärkerer Kalilauge (L.,

B. **19**, 2284). — Wird durch Kochen mit Zink und 90%iger Essigsäure in Dimethoxy-N-phenyl-phthalimidin $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3240) übergeführt (MEYER, TURNAU, *M.* **30**, 493). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid Opiansäureanilid (s. u.) (M., T.). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht Phenylopiazon $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CH=N}_{CO-N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3636) (OTT, *M.* **26**, 345).

3-Brom-5.6-dimethoxy-2-phenyliminomethyl-benzoesäure bezw. **4-Brom-6.7-dimethoxy-3-anilino-phthalid** $C_{16}H_{14}O_4NBr = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $O<^{CH(NH\cdot C_6H_5)}_{CO}>C_6HBr(O\cdot CH_3)_2$, **Bromopiansäure-anil.** *B.* Durch kurzes Kochen von gleichen Mengen Bromopiansäure und Anilin mit der 3—4-fachen Menge Eisessig (TUST, *B.* **25**, 1997). — Krystalle (aus Eisessig). F: 191°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, ziemlich in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Löslich in kalter Sodalösung.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-phenyliminomethyl-benzoesäure bezw. **4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-anilino-phthalid** $C_{16}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $O<^{CH(NH\cdot C_6H_5)}_{CO}>C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$, **Nitroopiansäure-anil.** *B.* Bei kurzem Kochen von Nitroopiansäure mit Anilin und Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **19**, 2285). — Gelbe Nadeln (aus Benzol durch Ligroin); F: 183—184°. Gelbe, benzolhaltige Nadeln (aus Benzol); verliert das Benzol beim Erwärmen. — $KC_{16}H_{13}O_6N_2$ (bei 105°). Gelbe Blättchen.

N-Phenyl-opiansäureisoxim $C_{16}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot N<_{O}>CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ und **N-Phenyl-bromopiansäureisoxim** $C_{16}H_{14}O_5NBr = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot N<_{O}>CH\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 4329.

5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-anilid, Opiansäure-anilid $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen des Opiansäure-anils (S. 540) mit Acetanhydrid (MEYER, TURNAU, *M.* **30**, 490). — Blättchen (aus Alkohol oder Aceton). F: 179°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Wasser und Äther. Unlöslich in Sodalösung; etwas löslich in heißer Lauge, fällt beim Erkalten wieder aus. Beständig gegen siedendes Alkali und bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure. Gibt mit Phenylhydrazin das Opiansäure-anilid-phenylhydrazon (Syst. No. 2056).

γ-Anilino-α-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 798) und Anilin in Gegenwart von NaOH (BENARY, *B.* **41**, 2408). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 212—213°. Schwer löslich in Äther, Benzol, mäßig in Alkohol, Eisessig, Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — Salzsaures Salz. Nadeln (aus warmem salzsäurehaltigem Alkohol). F: 182—183° (Zers.).

Verbindung $C_{16}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CO_2\cdot CH_3):CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot N:C(CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Vgl. den Artikel Monoanil des β.α'-Dioxo-α.α-dimethyl-adipinsäure-dimethylesters S. 538.

α.β.γ.δ-Tetraoxy-ε-phenylimino-pentan-α-carbonsäure, Glykuronsäure-anil $C_{12}H_{15}O_6N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz (s. u.) entsteht bei ½-stdg. Kochen von glykuronsaurem Kalium mit Anilin und 85—90%igem Alkohol (THIERFELDER, *H.* **13**, 277). — $KC_{12}H_{14}O_6N$. Blättchen oder Nädelchen. Schmilzt bei 177° unter Zersetzung. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-, Oxo- und Carboxysulfonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt [vgl. Bd. I, S. 23 (§ 25 d) und S. 28].

β-Anilino-äthan-α-sulfonsäure, N-Phenyl-taurin $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid (s. bei 3-Phenyl-2-phenylimino-thiazolidin; Syst. No. 4271) zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Anilin und Phenyltaurin

(ANDREASCH, *M.* **4**, 137). Beim Erhitzen von β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Anilin mit absol. Äther und überschüssigem Anilin im Druckrohr auf 130° (LEYMANN, *B.* **18**, 871; vgl. JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 415). Aus [N-Phenyl-taurin]-anilid (S. 574) und Salzsäure im Einschlußrohr bei 150° (L.). — Blättchen (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung gegen 260° (A.), 277—280° (JA.). Unlöslich in Alkohol und Äther (A.); löst sich mäßig leicht mit stark saurer Reaktion in Wasser (A.). Die wäßr. Lösung wird durch Chlorkalk intensiv violett gefärbt (JA.). — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 3H_2O$. Dünne, warzenförmig vereinigte Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (A.).

Anilid $C_{14}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 574.

β-Methylanilino-äthan-α-sulfonsäure, N-Methyl-N-phenyl-taurin $C_9H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Methylanilin und Methylanilin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 417).

β-Phenylguanidino-äthan-α-sulfonsäure, N-Phenyl-N-guanyl-taurin, Phenyltaurocyamin $C_9H_{13}O_3N_3S = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Phenyltaurin und wäßr. Cyanamidlösung bei 100—110° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 418). — Blättchen (aus Wasser). Reagiert neutral.

Anil der Acetaldehyd-disulfonsäure $C_8H_9O_6NS_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(SO_3H)_2$ s. S. 202.

[2-Oxy-5-sulfo-benzal]-anilin, Anil der Salicylaldehyd-sulfonsäure-(5) [1]. $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus Salicylalanilin (S. 217) in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BLAU, *M.* **18**, 126). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht bei 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Wird durch Kochen mit Alkalien in Anilin und 2-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 345) zersetzt. — Die Salze sind gelb gefärbt, schwer löslich und geben mit $FeCl_3$ violettrote Färbung. $NaC_{13}H_{10}O_4NS + C_{13}H_{11}O_4NS$. — $AgC_{13}H_{10}O_4NS$. Citronengelbe Nadeln. — $AgC_{13}H_{10}O_4NS + 2H_2O$. Orangegelbe Tafeln. — $Ba(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 4H_2O$.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(8)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(8) $C_{16}H_{11}O_5NS = C_6H_5 \cdot N:C_{10}H_4(:O)(OH) \cdot SO_3H$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(:O)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Schütteln (bei 45°) von 1.2-naphthochinon-4.6-disulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 333) mit Anilin (BÖNIGER, *B.* **27**, 3053). — $KC_{16}H_{10}O_5NS$. Braunrote Flocken.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(7) $C_{16}H_{11}O_5NS = C_6H_5 \cdot N:C_{10}H_4(:O)(OH) \cdot SO_3H$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(:O)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (BÖNIGER, *B.* **27**, 3054). — Feurigroter Niederschlag. — $KC_{16}H_{10}O_5NS$. Feurigrote Nädelchen.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(3.6)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{11}O_8NS_2 = C_6H_5 \cdot N:C_{10}H_3(:O)(OH)(SO_3H)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_3(:O)_2(SO_3H)_2$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 333) (TEICHNER, *B.* **38**, 3379). — $Na_2C_{16}H_9O_8NS_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Krystalle.

Sulfoessigsäureanilid, Sulfoacetanilid $C_8H_9O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Chloracetanilid (S. 243) und Natriumsulfitlösung (BAYER & Co., D. R. P. 79174; *Frdl.* **4**, 1154). Das Anilinsalz entsteht beim Erhitzen von Sulfoessigsäure (Bd. IV, S. 21) mit Anilin auf 200° (STILLICH, *J. pr.* [2] **74**, 53). — $NaC_8H_8O_4NS + H_2O$ (ST.). Blättchen (aus Wasser). F: 283—284° (ST.), 284° (BAYER & Co.); die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus neutral (ST.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_8H_9O_4NS$. Prismen (aus Alkohol). F: 229—231° (ST.).

o-Sulfo-benzoesäure-anilid $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Anilin und o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid (Syst. No. 2742) in wasserfreiem Benzol oder Äther (SOHON, *Am.* **20**, 272). — Dicker Sirup. Löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt mit PCl_5 N-Phenyl-saccharin (Syst. No. 4277). — $NH_4C_{13}H_{10}O_4NS + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_{13}H_{10}O_4NS + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). — $Ba(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 5H_2O$ Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_{13}H_{10}O_4NS)_2$. Schlecht krystallines Pulver. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{13}H_{11}O_4NS$. Nadeln

[1] Bezifferung von „Salicylaldehyd" in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 31.

(aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 140°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

Benzoesäure-o-sulfanilid, o-Sulfanilid-benzoesäure $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ s. S. 571.

o-Sulfamid-benzoesäure-anilid $C_{13}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Saccharin (Syst. No. 4277) oder von o-Sulfamid-benzoesäure-methylester (Bd. XI, S. 377) mit Anilin (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 346). — Nadeln (aus Wasser). F: 189°. Schwer löslich in heißem Wasser.

Symm. o-Sulfo-benzoesäure-dianilid $C_{19}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ s. S. 571.

4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-anilid $C_{13}H_{10}O_6N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid vom Schmelzpunkt 94—95° (Bd. XI, S. 382) und Anilin in Äther bei Gegenwart von wasserfreiem K_2CO_3 (HENDERSON, *Am.* **25**, 21). — Löslich in Wasser. — $Ba(C_{13}H_9O_6N_2S)_2 + 9^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-dianilid $C_{19}H_{15}O_5N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ s. S. 572.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen Oxy-aminen.

N-Phenyl-äthylendiamin $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3-stdg. Kochen von N-[β-Anilino-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* **22**, 2224). Beim Erhitzen des Anilinodihydrouracils $C_6H_5\cdot NH\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ (Syst. No. 3774) mit rauchender Salzsäure auf ca. 150°, reichlicher bei der Destillation der hierbei außerdem gebildeten β-Amino-α-anilino-propionsäure (S. 560) mit Natronkalk (G., *B.* **38**, 644). — Dickes Öl. Kp: 262—264°; mischbar mit Wasser; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (G., *B.* **22**, 2225). — $C_8H_{12}N_2 + HCl$ (G., *B.* **22**, 2225). — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Reagiert sauer (G., *B.* **22**, 2225). — $C_8H_{12}N_2 + 2HBr$. Nadeln (G., *B.* **22**, 2225). Sintert von 190° ab; F: 199—200° (G., *B.*, **38**, 645). — Pikrat $C_8H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Flache gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 179—180° (G., *B.* **38**, 645).

N.N'-Diphenyl-äthylendiamin $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 1.4-Diphenyl-piperazin (Syst. No. 3460) aus 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und 4 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade (HOFMANN, *J.* **1859**, 388; MORLEY, *B.* **12**, 1794; GRETILLAT, *J.* **1873**, 698); in besserer Ausbeute aus 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und 8 Mol.-Gew. Anilin (GARZINO, *G.* **23** I, 11). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 59° (Ho.), 63° (Mo.), 64—65° (GRE.), 65° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **22**, 1783). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Ho.). — Liefert mit Äthylenbromid und Alkohol bei 100° 1.4-Diphenyl-piperazin (Ho.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid bei 130° N.N'-Diphenyl-N-acetyl-äthylendiamin, Acetanilid, 1.4-Diphenyl-piperazin und N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin (BI., N., *B.* **22**, 1785). Liefert beim Erwärmen mit 1 Tl. Acetylchlorid N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin (GRE.). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin mit Chloressigsäure und entwässertem Natriumacetat auf 160—170° entstehen 1.4-Diphenyl-2-oxo-piperazin (Syst. No. 3557), N.N'-Diphenyl-N-acetyl-äthylendiamin und wenig 1.4-Diphenyl-piperazin (BI., N., *B.* **22**, 1783). Mit Chloracetylchlorid in Äther entsteht N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-chloracetyl-äthylendiamin (S. 545) (BI., HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3253). Gibt mit Bromacetonitril (Bd. II, S. 216) oder Jodacetonitril beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade N.N'-Bis-cyanmethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (S. 547) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2107). Mit Bernsteinsäure entsteht bei 180° 1.4-Diphenyl-piperazin (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2057). Liefert mit $COCl_2$ in Benzol Äthylencarbanilid $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N(C_6H_5)}{CH_2\cdot N(C_6H_5)}>CO$ (Syst. No. 3557) und Äthylendicarbanilsäure-dichlorid (S. 546) (HANSSEN, *B.* **20**, 784; vgl. MICHLER, KELLER, *B.* **14**, 2182). Über Azofarbstoffe, welche aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin durch Kombination mit Diazokörpern entstehen, vgl. Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 47762; *Frdl.* **2**, 460. — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl$ (Ho.). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HBr$. Tafeln (aus Alkohol). F: 248—250°; unlöslich in Benzol (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3255). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HNO_3$. Nadeln; F: 164,5° (korr.) (MILLS, *Soc.* **77**, 1023). — $C_{14}H_{16}N_2 + HgCl_2$. Platten; F: 129° (korr.) (MILLS). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (Ho.).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_8N_6 = C_{14}H_{12}N_2(NO_2)_4$. *B.* Bei der Nitrierung des N.N'-Diphenyl-äthylendiamins, neben N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äthylendiamin (S. 757) (MILLS, *Soc.* **77**, 1020). — F: 85°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Essigester. Geht beim Erhitzen in Acetonlösung in N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äthylendiamin über.

N-Phenyl-N'-benzoyl-äthylendiamin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Tl. N-[β-Brom-äthyl]-benzamid (Bd. IX, S. 202) mit 2 Tln. Anilin auf 100° (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2934). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 127°. — $2C_{15}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich. Schmilzt gegen 205° unter Zersetzung.

N-Methyl-N-phenyl-äthylendiamin $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von N-[β-Methylanilino-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) mit konz. Salzsäure (NEWMAN, *B.* **24**, 2200). — Öl. Kp: 254—255°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{14}N_2 + 2HCl$. Krystalle. — Pikrat. F: 173°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und 4 Mol.-Gew. Methylanilin bei 60—70° (FRÖHLICH, *B.* **40**, 763). Aus 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und 5 Mol.-Gew. Methylanilin bei 4-tägigem Erhitzen auf 100° (DUNLOP, JONES, *Soc.* **95**, 417). Entsteht bei 8-tägigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin auf dem Wasserbade (SCHOOP, *B.* **13**, 2196; vgl. v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, *B.* **49** [1916], 2610). Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin und CH_3I bei 100° (D., J.). — Prismen (aus Ligroin), Nadeln (aus Alkohol). F: 47° (D., J.), 47—48° (FR.), 50° (SCH.). Kp_{45}: 245° (FR.); siedet unter gewöhnlichem Druck höher als 300° (SCH.). Leicht löslich in Äther, Alkohol (SCH.; FR.), Aceton, Benzol, Chloroform (FR.), Petroläther (D., J.); unlöslich in Wasser (SCH.). — N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin wird von $FeCl_3$ zu Chinon und Acetaldehyd oxydiert (SCH.). Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln treten Färbungen auf (SCH.; vgl. HEUMANN, WIERNIK, *B.* **20**, 913). N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin gibt beim Erhitzen im HCl-Strom auf 205—210° N.N'-Diphenyl-äthylendiamin und CH_3Cl (D., J.). Gibt mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure dunkelgrüne Krystalle (SCH.). Gibt mit Methyljodid in der Kälte das Monojodmethylat (s. u.), bei 100° hingegen das Bisjodmethylat (s. u.) (D., J.). Liefert mit Benzylbromid Methyl-phenyl-benzyl-[β-methylanilino-äthyl]-ammoniumbromid (Syst. No. 1700) (WEDEKIND, MAYER, *B.* **42**, 305). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (D., J.). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HI$. Löslich in Wasser und Alkohol (SCH.). — Dioxalat $C_{16}H_{20}N_2 + 2C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser auf 80° in Oxalsäure und die freie Base (SCH.). — Pikrat $C_{16}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung; schwer löslich (FR.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin-mono-jodmethylat, Dimethyl-[β-methylanilino-äthyl]-phenyl-ammoniumjodid $C_{17}H_{23}N_2I = C_6H_5\cdot NI(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (s. o.) und CH_3I in der Kälte (DUNLOP, JONES, *Soc.* **95**, 418). — Prismen (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-diphenyl-äthylen-bis-ammoniumhydroxyd, Äthylen-bis-[dimethylphenylammoniumhydroxyd], N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_{18}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid dieser Base entsteht bei 60-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Dimethylanilin und Äthylenbromid auf stark kochendem Wasserbade (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* **224**, 346). Das Jodid entsteht aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin und CH_3I bei 100° (DUNLOP, JONES, *Soc.* **95**, 418). Die freie Base wird aus ihrem Chlorid durch Kochen mit $Pb(OH)_2$ abgeschieden (HÜ., TÖ., AT.). — Langsam krystallinisch erstarrendes Öl; leicht löslich in Wasser; zieht CO_2 an (HÜ., TÖ., AT.). — $C_{18}H_{26}N_2Cl_2$. Prismen (aus absol. Alkohol). Zerfließt in Wasser, leicht löslich in Alkohol (HÜ., TÖ., AT.). — $C_{18}H_{26}N_2Br_2$. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Verflüchtigt sich bei 200° wahrscheinlich unter Zersetzung; an feuchter Luft zerfließlich, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, schwer in Äther (HÜ., TÖ., AT.). — $C_{18}H_{26}N_2I_2$. Prismen (aus heißem Wasser), fettglänzende Blätter (aus Alkohol). F: 219° (D., J.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (HÜ., TÖ., AT.). — $C_{18}H_{26}N_2Cr_2O_7$. Ziegelrote Nadeln. Schmilzt bei 190° und zersetzt sich bei 192°; löslich in etwa 75 Tln. kaltem Wasser (HÜ., TÖ., AT.). — Pikrat $C_{18}H_{26}N_2(C_6H_2O_7N_3)_2$. Gelbe Nadeln. F: 124°; schwer löslich in kaltem Alkohol und noch schwerer in kaltem Wasser (HÜ., TÖ., AT.). — $2C_{18}H_{26}N_2Cl_2 + 3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisiert aus kochendem Wasser in großen Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 174—175°; 1 Tl. Salz löst sich bei 6,2° in 317,9 Tln. Wasser (HÜ., TÖ., AT.). — $C_{18}H_{26}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag; krystallisiert (aus Wasser) in rotbraunen Krystallen; 1 Tl. löst sich bei 7,4° in 404,8 Tln. Wasser (HÜ., TÖ., AT.).

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und Äthyljodid bei 100° entsteht das Bishydrojodid (S. 545), das man mit Kali zerlegt (HOFMANN, *J.* **1859**, 389). Aus 4 Mol.-Gew. Äthylanilin und 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid auf dem Wasserbade (FRÖHLICH,

B. **40**, 764; vgl. WEDEKIND, MAYER, *B.* **42**, 308 Anm.). — Prismen (aus Ligroin) (FR.). F: 70° (Ho.), 75° (FR.). Kp_{45}: 245° (FR.). — Mit Methyljodid bei 80° erhält man das Monojodmethylat (s. u.), mit Dimethylsulfat bei 120° das Bis-jodmethylat (s. u.) (WE., MA.). — $C_{18}H_{24}N_2 + 2HI$. Prismen. In Wasser schwierig, in Alkohol leichter löslich (Ho.). — $C_{18}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (Ho.). — Pikrat $C_{18}H_{24}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 189—190° unter Zersetzung; schwer löslich (FR.).

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin-mono-jodmethylat, Methyl-äthyl-[β-äthylanilino-äthyl]-phenyl-ammoniumjodid $C_{19}H_{27}N_2I = C_6H_5\cdot NI(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht aus N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (S. 544) und CH_3I bei 80° im Druckrohr (WEDEKIND, MAYER, *B.* **42**, 308). — Krystalle (aus warmem Alkohol durch Äther). Zersetzt sich bei 180°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylen-bis-ammoniumjodid, Äthylen-bis-[methyläthylphenylammoniumjodid], N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin-bis-jodmethylat $C_{20}H_{30}N_2I_2 = C_6H_5\cdot NI(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NI(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht aus N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (S. 544) durch Einw. von Dimethylsulfat bei 120° und Umsetzen des Produktes der Reaktion mit konz. KI-Lösung (WEDEKIND, MAYER, *B.* **42**, 309). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei 119—120°. Ziemlich unbeständig.

N.N'-Diphenyl-N-acetyl-äthylendiamin $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben wenig N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin (s. u.), Acetanilid und 1.4-Diphenyl-piperazin (Syst. No. 3460), beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N.N'-Diphenyl-äthylendiamin mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 120—130° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **22**, 1784). Aus [β-Brom-äthyl]acetat (Bd. II, S. 128) und Anilin bei 140° bis 150° (AUWERS, BERGS, *A.* **332**, 213). Durch Erhitzen von 1.4-Diphenyl-piperazin mit Eisessig, der bei 0° mit HCl gesättigt wurde, unter Druck auf 200—220° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **25**, 2945). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128°; leicht löslich in siedendem Wasser; unlöslich in Alkalien (BI., NA.; AU., BE.). — Wird durch alkoh. Kali nicht verändert (BI., NA.).

N-Phenyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-äthylendiamin (S. 543) und Essigsäureanhydrid (NEWMAN, *B.* **24**, 2194). — Krystalle (aus Benzol). F: 116°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin.

N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid bei 140—150° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **22**, 1785). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-chloracetyl-äthylendiamin $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543), gelöst in Äther, und Chloracetylchlorid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3253). — Schiefe Säulen (aus Alkohol). F: 152—154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol, in heißem CS_2 und Ligroin, unlöslich in Wasser und Äther.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-bromacetyl-äthylendiamin $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_2Br)\cdot C_6H_5$. *B.* Wie das entsprechende Chlorderivat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3254). — Prismen (aus Benzol). F: 136°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und in Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin $C_{20}H_{22}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und α-Brom-propionylbromid in Benzol (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3255) in Gegenwart von Pyridin (B., *B.* **37**, 4345). — Tafeln (aus Benzol). F: 184° (*B.*, H.). Löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in CS_2 und kaltem Alkohol (B., H.).

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin $C_{22}H_{26}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Brompropionylderivat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3256; BISCHOFF, *B.* **37**, 4550). — Tafeln (aus Alkohol). F: 98°; leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol, heißem Ligroin, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und in Ligroin (B., H.). — Beim Kochen mit Natriumphenolat in Xylol entstehen N.N'-Diphenyl-N.N'-dicrotonoyl-äthylendiamin und (nicht isoliertes) N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-butyryl]-äthylendiamin; reagiert analog mit α- und β-Naphthol-natrium (*B.*).

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{22}H_{26}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot N[CO\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Brompropionylderivat (B., H., *B.* **25**, 3257; *B.*, *B.* **37**, 4558). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol).

F: 143°; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, heißem Alkohol, heißem Ligroin, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin (B., H.).

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin $C_{24}H_{30}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot N[CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Brompropionylderivat (BISCHOFF, *B.* **31**, 3246; **37**, 4657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147° (B., *B.* **31**, 3246). — Gibt mit Natriumphenolat oder Natriumnaphtholaten in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin (s. u.) (B., *B.* **37**, 4657).

N.N'-Diphenyl-N.N'-dicrotonoyl-äthylendiamin $C_{22}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH:CH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH:CH\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin (S. 545) und Natriumphenolat oder Natrium-α- oder -β-naphtholat in siedendem Xylol, neben anderen Produkten (B., *B.* **37**, 4550). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174—176°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Äther.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin $C_{24}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N[CO\cdot CH:C(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CH:C(CH_3)_2]\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin (s. o.) und Natriumphenolat oder Natrium-α- oder -β-naphtholat in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol (B., *B.* **37**, 4657). — Nadeln. F: 177°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin.

N-Phenyl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-äthylendiamin (S. 543) beim Schütteln mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und Kalilauge (NEWMAN, *B.* **24**, 2193). Beim Kochen von N-Phenyl-N'-benzoyl-äthylendiamin (S. 544) mit Benzoylchlorid (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2935). — Prismen (aus Alkohol). F: 143,5° (N.), 147,5° (GA., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin (N.).

N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und Benzoylchlorid (GRETILLAT, *J.* **1873**, 698). — Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in siedendem Alkohol. — Vereinigt sich nicht mit Salzsäure.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[β.β-dicarbäthoxy-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{36}H_{44}O_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4350). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 166°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in kaltem Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dicarbäthoxy-äthylendiamin, Äthylendicarbanilsäure-diäthylester $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (s. u.) und Natriumäthylat (HANSSEN, *B.* **20**, 785). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dichlorformyl-äthylendiamin, Äthylendicarbanilsäure-dichlorid $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot N(COCl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(COCl)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) in Benzol (HANSSEN, *B.* **20**, 784; vgl. MICHLER, KELLER, *B.* **14**, 2183). — Prismen. F: 183° (unkorr.) (H.).

N.N'-Diphenyl-N.N'-dianilinoformyl-äthylendiamin, Äthylendicarbanilid $C_{28}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (S. 437) bei 120° bis 130° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 259; DAVIS, *Soc.* **89**, 716). Aus N.N'-Diphenyl-N.N'-dianilinothioformyl-äthylendiamin (S. 547) mit HgO und Alkohol bei 140° (D.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (D.), 220° (S., G.).

N.N'-Diphenyl-N.N'-dicyan-äthylendiamin $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Natrium-phenylcyanamid (vgl. S. 368) in Alkohol (TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* **33**, 1385). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. — Geht durch Kochen mit 20%iger Salzsäure in 1.3-Diphenyl-2-imino-glyoxalin-tetrahydrid $HN:C<\begin{matrix}N(C_6H_5)\cdot CH_2\\ |\\ N(C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3557) über.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[allylamino-thioformyl]-äthylendiamin $C_{22}H_{26}N_4S_2 = C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 714). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dianilinothioformyl-äthylendiamin $C_{28}H_{26}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und Phenylsenföl (S. 453) bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 716). — Nadeln (aus Benzol). F: 184°. Ziemlich löslich in siedendem Benzol, sehr wenig in siedendem Alkohol.

N-[β-Anilino-äthyl]-N-phenyl-glycin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Diphenyl-2-oxo-piperazin (Syst. No. 3557) mit überschüssigem alkoholischem Kali (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2026). — Prismen (aus Äther + Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung bei 116°. — Geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wieder in 1.4-Diphenyl-2-oxo-piperazin über.

N.N'-Bis-cyanmethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin $C_{18}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und Bromacetonitril (Bd. II, S. 216) oder Jodacetonitril (Bd. II, S. 223) auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **41**, 2107). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin $C_{32}H_{32}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin (S. 545) und Natriumphenolat in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-(α-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{40}H_{36}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin (S. 545) und Natrium-α-naphtholat in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4347). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Eisessig und Äther.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{40}H_{36}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung (BI., *B.* **37**, 4348). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 90—94°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin und Äther.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-(2-carboxy-phenoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{34}H_{32}O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters mit alkoh. Kali (BISCHOFF, *B.* **37**, 4349). — Prismen (aus Eisessig). F: 276°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Diäthylester $C_{38}H_{40}O_8N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin (S. 545) und der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4349). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 141°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{34}H_{36}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin (S. 545) und Natriumphenolat in Benzol, Toluol oder Xylol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4559). — Blättchen (aus Eisessig). F: 200—203°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Äther und Ligroin.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin (S. 545) und Natrium-β-naphtholat in siedendem Xylol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4560). — Prismen (aus Eisessig). F: 182°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Eisessig, Benzol, Aceton, sehr wenig löslich in Äther, Ligroin, Alkohol.

Bis-[β-amino-äthyl]-anilin $C_{10}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 2-stdg. Kochen von Bis-[β-phthalimido-äthyl]-anilin (Syst. No. 3218) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (GABRIEL, *B.* **22**, 2226). — Dickes Öl. Siedet oberhalb 300°. Mit Wasser mischbar. — Liefert mit Bromwasserstoffsäure bei höherer Temperatur N-Phenyl-äthylendiamin (S. 543). — $C_{10}H_{17}N_3 + 2HBr$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). — Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 200—202° unter Schäumen schmelzen.

α-Amino-γ-anilino-propan, N-Phenyl-trimethylendiamin $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine kochende Lösung von

1-Phenyl-pyrazol $C_9H_8N_2$ (Syst. No. 3463) oder von 1-Phenyl-pyrazolin $C_9H_{10}N_2$ (Syst. No. 3461) in absol. Alkohol (BALBIANO, *G.* **18**, 360; **19**, 689). Bei 5-stdg. Kochen von 1 Vol. N-[γ-Anilino-propyl]-phthalimid $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3218) mit 5 Vol. rauchender Salzsäure (GOLDENRING, *B.* **28**, 1169). — Bleibt bei —15° flüssig (B.). Kp: 276° (G.); $Kp_{768,1}$: 281—282° (korr.); D_0^0: 1,0356; D_0^{15}: 1,0256; löslich in 300 Tln. kalten Wassers (B.). — $C_9H_{14}N_2+2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich vor dem Schmelzen (B.). — Oxalat $C_9H_{14}N_2+C_2H_2O_4$. Warzen. Bräunt sich bei 165—170° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 185—190°; schwer löslich in kaltem Wasser (B.). — Succinat $C_9H_{14}N_2+C_4H_6O_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 100—102°; schwer löslich in kaltem Alkohol (B.). — Pikrat $C_9H_{14}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Grünliche Krystalle. Zersetzt sich bei 195° (G.).

α.γ-Dianilino-propan, N.N'-Diphenyl-trimethylendiamin $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Trimethylenbromid und Anilin (SCHOLTZ, *B.* **32**, 2252; vgl. HANSSEN, *B.* **20**, 781), neben etwas N-Phenyl-trimethylenimin (Syst. No. 3036) und einer nicht rein isolierten Substanz (wahrscheinlich N.N'-Diphenyl-bis-trimethylen-diamin) (SCH.). — Dickes Öl. Siedet oberhalb 360° (H.); Kp_{16}: 280—285° (SCH.). — Einw. von Propionaldehyd: SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1512. Gibt mit Phosgen in Benzollösung N.N'-Diphenyl-trimethylenharnstoff $OC<^{N(C_6H_5)\cdot CH_2}_{N(C_6H_5)\cdot CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 3557) und Trimethylendicarbanilsäure-dichlorid (S. 549) (H.). — $C_{15}H_{18}N_2+HCl$. Nadeln. F: 145° (SCH.). — $C_{15}H_{18}N_2+H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156° (H.), 156° (SCH.). — $2C_{15}H_{18}N_2+2HCl+PtCl_4$. Rosettenförmige Nadeln. F: 202° (SCH.).

α-Anilino-γ-ureido-propan, [γ-Anilino-propyl]-harnstoff $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N-Phenyl-trimethylendiamin-monohydrochlorid und 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (GOLDENRING, *B.* **28**, 1173). — Nadeln. F: 96—98°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. Beim Erhitzen entsteht N-Phenyl-trimethylenharnstoff $OC<^{N(C_6H_5)\cdot CH_2}_{NH——CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 3557).

[γ-Anilino-propyl]-dithiocarbamidsäure $C_{10}H_{14}N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das Salz dieser Säure mit N-Phenyl-trimethylendiamin (s. u.) entsteht aus N-Phenyl-trimethylendiamin (S. 547), CS_2 und Alkohol (BALBIANO, *G.* **19**, 691; GOLDENRING, *B.* **28**, 1171). — N-Phenyl-trimethylendiamin-Salz $C_9H_{14}N_2+C_{10}H_{14}N_2S_2$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 116° (B.), bei 105° (G.). Unlöslich in Alkohol und wenig löslich in kaltem Wasser (B.). Beim Kochen mit Wasser entsteht N-Phenyl-trimethylenthioharnstoff $SC<^{N(C_6H_5)\cdot CH_2}_{NH——CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 3557) (G.).

β-Nitro-α.γ-dianilino-propan, N.N'-Diphenyl-β-nitro-trimethylendiamin $C_{15}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehen von β-Nitro-α.γ-bis-[dimethylamino]-propan (Bd. IV, S. 263) in Anilinwasser bei Zimmertemperatur, rascher bei 60—70° (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2041). — Gelbgefärbte quadratische Blättchen. F: 157°. Beständig gegen siedendes Wasser.

α.γ-Bis-methylanilino-propan, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Trimethylenbromid und Methylanilin bei 80—70° (FRÖHLICH, *B.* **40**, 764). — Prismen (aus heißem Ligroin). F: 46—47° (FR.), 50° (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **43**, 2713 Anm. 1). Kp_{70}: 270—272° (FR.); Kp_{15}: 228—229° (E. W., O. W.). — Liefert bei sukzessiver Behandlung mit Diäthylsulfat und mit überschüssiger Kaliumjodidlösung die beiden stereoisomeren Trimethylen-bis-[methyläthylphenylammoniumjodide] vom Zersetzungspunkt 222° und 177° (E. W., O. W.). Liefert mit Benzylbromid Trimethylen-bis-[methylphenylbenzylammoniumbromid] (E. W., W. MAYER, *B.* **42**, 309). — Pikrat $C_{17}H_{22}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 183—184° unter Zersetzung (FR.).

N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-diphenyl-trimethylen-bis-ammoniumjodid, Trimethylen-bis-[dimethylphenylammoniumjodid], N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin-bis-jodmethylat $C_{19}H_{28}N_2I_2 = C_6H_5\cdot NI(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NI(CH_3)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin (s. o.) und Methyljodid (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **43**, 2718). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzungspunkt: 216°.

α.γ-Bis-äthylanilino-propan, N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin $C_{19}H_{26}N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Trimethylenbromid und 4 Mol.-Gew. Äthylanilin bei 100° (FRÖHLICH, *B.* **40**, 764; E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **43**, 2711 Anm.). — Gelbliches dickes Öl. Kp_{30}: 245—247° (FR.); Kp_{20}: 240°

bis 242° (E. W., O. W.). — Liefert mit CH_3I die beiden stereoisomeren Trimethylen-bis-[methyläthylphenylammoniumjodide] vom Zersetzungspunkt 222° und 177° (E. W., O. W.). — Pikrat $C_{19}H_{26}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 177° unter Zersetzung (Fr.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-N.N'-diphenyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethylen-bis-[methyläthylphenylammoniumhydroxyd], N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{34}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$. Infolge der Anwesenheit zweier gleichartiger asymmetrischer Stickstoffatome sind zwei diastereoisomere inaktive Formen des Trimethylen-bis-[methyläthylphenylammoniumhydroxyds] bezw. seiner Salze denkbar, deren eine in optisch aktive Antipoden spaltbar sein könnte. Tatsächlich sind die Salze in je zwei diastereoisomeren inaktiven Formen, die als „Meso"-Form und „Para"-Form unterschieden werden, erhalten worden. Eine Spaltung eines Salzes in optisch-aktive Antipoden konnte aber bisher weder in der Meso-Reihe noch in der Para-Reihe verwirklicht werden.

B. Zwei diastereoisomere Jodide („Meso"-Form und „Para"-Form) entstehen aus N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin und 2 Mol.-Gew. Methyljodid (E. Wedekind, O. Wedekind, *B.* **43**, 2711). Dieselben Jodide werden auch durch Behandeln von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin mit Diäthylsulfat und Umsetzung des Produkts mit Jodkaliumlösung erhalten (E. W., O. W., *B.* **43**, 2713). Die Jodide lassen sich durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, in dem das Salz der „Meso"- weniger löslich als das Salz der „Para"-Form ist, trennen (E. W., O. W.).

a) Salze der „Meso"-Form. Jodid $C_{21}H_{32}N_2I_2$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (Fock, *B.* **43**, 2713). Zersetzungspunkt: 222°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. Krystalle. F: ca. 129°. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{41}H_{62}O_8N_2S_2 = C_{21}H_{32}N_2(O_3S \cdot C_{10}H_{15}O)_2$. Krystalle (aus Aceton-Essigester). F: ca. 118—120°. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. Krystallinisches Pulver. Zersetzungspunkt: 163°. — Chloroaurat $C_{21}H_{32}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Zersetzungspunkt: 215°. — Chloroplatinat $C_{21}H_{32}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Dunkelgelbe Tafeln (aus 20%iger Salzsäure). Monoklin (Fock). Färbt sich bei ca. 216° schwarz und zersetzt sich bei ca. 222°.

b) Salze der „Para"-Form. Jodid. $C_{21}H_{32}N_2I_2$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Zersetzungspunkt: 177°. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Prismen. F: ca. 165°. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{41}H_{62}O_8N_2S_2 = C_{21}H_{32}N_2(O_3S \cdot C_{10}H_{15}O)_2$. Krystalle (aus Essigester-Aceton). F: 116—118°. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. Amorph. — Chloroaurat. $C_{21}H_{32}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzungspunkt: 205—206°. — Chloroplatinat. $C_{21}H_{32}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Hellgelbe Prismen (aus 20%iger Salzsäure). Monoklin prismatisch (Fock). Färbt sich bei ca. 216° schwarz und zersetzt sich bei ca. 222°.

β-Nitro-$\alpha.\gamma$-bis-acetylanilino-propan, N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-β-nitro-trimethylendiamin $C_{19}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufkochen von β-Nitro-$\alpha.\gamma$-dianilino-propan mit Acetanhydrid (Duden, Bock, Reid, *B.* **38**, 2041). — Farblose Prismen. F: 129°. Wird beim Erwärmen mit Natronlauge gelöst; aus der Lösung fällt verd. Schwefelsäure die Verbindung zunächst als aci-Form $[(C_6H_5)(CH_3 \cdot CO)N \cdot CH_2]_2C:NO_2H$ aus; diese geht schnell in die neutrale Form über.

α-Benzamino-γ-benzoylanilino-propan, N-Phenyl-N.N'-dibenzoyl-trimethylendiamin $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Succinat des N-Phenyl-trimethylendiamins (S. 548) durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Balbiano, *G.* **19**, 691). — Blättchen. F: 96,5—97,5°.

N-Phenyl-N.N'-dianilinothioformyl-trimethylendiamin $C_{23}H_{24}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 g N-Phenyl-trimethylendiamin, gelöst in 15 ccm absol. Alkohol, und 2 g Phenylsenföl (Goldenring, *B.* **23**, 1172). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 138° und schmilzt bei 144—145°.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dicarbäthoxy-trimethylendiamin, Trimethylendicarbanilsäure-diäthylester $C_{21}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Trimethylendicarbanilsäure-dichlorid (s. u.) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (Hanssen, *B.* **20**, 783). — Strahlige Krystallmasse. F: 56°.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dichlorformyl-trimethylendiamin, Trimethylendicarbanilsäure-dichlorid $C_{17}H_{16}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot N(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(COCl) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben N.N'-Diphenyl-trimethylenharnstoff $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5) \cdot CH_2}{N(C_6H_5) \cdot CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 3557) beim Versetzen einer Benzollösung von N.N'-Diphenyl-trimethylendiamin (S. 548) mit 2 Mol.-Gew. $COCl_2$, gelöst in Benzol (Hanssen, *B.* **20**, 782). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dianilinoformyl-trimethylendiamin, Trimethylendicarbanilid $C_{29}H_{28}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.*

Aus Trimethylendicarbanilsäure-dichlorid (S. 549) und Anilin (HANSSEN, *B.* **20**, 783). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153°.

Bis-[γ-amino-propyl]-anilin $C_{12}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Das Trihydrochlorid entsteht durch Erhitzen des Diphthalylderivats $C_6H_5 \cdot N\left(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4\right)_2$ (Syst. No. 3218) mit rauchender Salzsäure auf 240° (GOLDENRING, *B.* **23**, 1170). — $C_{12}H_{21}N_3 + 3HCl$. Krystalle. — $2C_{12}H_{21}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$.

α.β-Dianilino-propan, N.N'-Diphenyl-propylendiamin $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt 100 g Anilin bei 130° mit 54,5 g 1.2-Dibrom-propan und erhitzt 1—1½ Stdn. auf 150—160° (TRAPESONZJANZ, *B.* **25**, 3271). — Öl. Kp_{60}: 265°. — $2C_{15}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb.

β-Anilino-α-benzamino-propan, $N^β$-Phenyl-$N^α$-benzoyl-propylendiamin $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[β-Brom-propyl]-benzamid (Bd. IX, S. 203) und Anilin (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2935). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 110—111°. — $2C_{16}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbräunliche Körner.

α.β-Bis-acetylanilino-propan, N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-propylendiamin $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-propylendiamin und Acetylchlorid in Benzollösung (TRAPESONZJANZ, *B.* **25**, 3272). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146—147°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwerer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

α.β-Bis-benzoylanilino-propan, N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-propylendiamin $C_{29}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch ½-stdg. Erwärmen der äther. Lösung des N.N'-Diphenyl-propylendiamins mit überschüssigem Benzoylchlorid (T., *B.* **25**, 3273). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther.

β.γ-Dianilino-butan, N.N'-Diphenyl-α.α'-dimethyl-äthylendiamin, N.N'-Diphenyl-pseudobutylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 100 g Anilin mit 60 g 2.3-Dibrom-butan auf 160° (T., *B.* **25**, 3280). — Öl. Kp_{41}: 225—228°. — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 205°.

β.γ-Bis-acetylanilino-butan, N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-α.α'-dimethyl-äthylendiamin, N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-pseudobutylendiamin $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylchlorid und N.N'-Diphenyl-pseudobutylendiamin in Benzol (T., *B.* **25**, 3281). — Prismatische Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 195—196°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther.

β.γ-Bis-benzoylanilino-butan, N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-α.α'-dimethyl-äthylendiamin, N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-pseudobutylendiamin $C_{30}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. N.N'-Diphenyl-pseudobutylendiamin, in Äther gelöst, mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und erwärmt auf dem Wasserbad (T., *B.* **25**, 3281). — Krystallkörner (aus $CHCl_3$ + Äther). F: 243—244°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther.

x.x-Dibrom-x.x-dianilino-butan $C_{16}H_{18}N_2Br_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_4H_6Br_2$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrabrom-butan und Anilin (COLSON, *C. r.* **104**, 1288; *J.* **1887**, 745). — F: 62°. Unlöslich in Wasser.

α.β-Dianilino-β-methyl-propan, N.N'-Diphenyl-α.α-dimethyl-äthylendiamin, N.N'-Diphenyl-isobutylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Tl. 1.2-Dibrom-2-methyl-propan mit 4 Tln. Anilin (COLSON, *Bl.* [2] **48**, 800). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl$. Warzen. F: 98°. Löslich in 10 Tln. kalten Wassers. — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HBr$. Krystalle. Schmilzt gegen 122° unter Zersetzung.

α-Amino-ε-anilino-pentan, N-Phenyl-pentamethylendiamin $C_{11}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht durch 3-stdg. Kochen von N-[ε-Anilino-n-amyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) mit Salzsäure (MANASSE, *B.* **35**, 1371). — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 218°.

α.ε-Dianilino-pentan, N.N'-Diphenyl-pentamethylendiamin $C_{17}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N-cyan- und N.N'-Diphenyl-N.N'-dicyan-pentamethylendiamin (S. 551) durch Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* **41**, 2167). — Weiß. F: 45°. Kp_{10}: 260—265° (fast ohne Zersetzung). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin. — Gibt mit Bromcyan in Gegenwart

von etwas Äther N.N'-Diphenyl-N.N'-dicyan-pentamethylendiamin. — $C_{17}H_{22}N_2 + 2HCl$. F: 193—194°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

N-[γ-Phenoxy-propyl]-N'-phenyl-N-cyan-pentamethylendiamin $C_{21}H_{27}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. VI, S. 173) und Anilin auf dem Wasserbade (v. B., *B.* **42**, 2046). — Kocht unter 10 mm Druck bei 300—320°.

α.ε-Bis-methylanilino-pentan, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin $C_{19}H_{26}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und 1.5-Dibrom-pentan auf dem Wasserbade, neben Methylphenylpiperidiniumbromid (v. B., *B.* **41**, 2162). — Weiß. F: 38°; Kp_8: 244—245°; leicht löslich in Säuren (v. *B.*, *B.* **41**, 2162). — Gibt mit Bromcyan auf dem Wasserbade N.N'-Diphenyl-N.N'-dicyan-pentamethylendiamin (s. u.) (v. B., *B.* **41**. 2167). — Pikrat. Gelbe Flocken (aus Äther). Unlöslich in Alkohol und Wasser (v. B., *B.* **41**, 2162).

N-Methyl-N'-[γ-phenoxy-propyl]-N-phenyl-N'-cyan-pentamethylendiamin $C_{22}H_{29}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus (rohem) [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid (Bd. VI, S. 173) und Methylanilin auf dem Wasserbade (v. B., *B.* **42**, 2046). — Zähe gelbrote Flüssigkeit. Kocht unter 10 mm Druck bei 300—325°.

α.ε-Bis-äthylanilino-pentan, N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin $C_{21}H_{30}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylanilin und 1.5-Dibrom-pentan auf dem Wasserbade als Nebenprodukt neben Äthylphenylpiperidiniumbromid (v. B., *B.* **41**, 2163). — Zähe, schwachgelbe Flüssigkeit. Kp_7: 257—259°.

α.ε-Bis-benzoylanilino-pentan, N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-pentamethylendiamin $C_{31}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-pentamethylendiamin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (v. B., *B.* **41**, 2168). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124°.

α-Anilino-ε-cyananilino-pentan, N.N'-Diphenyl-N-cyan-pentamethylendiamin $C_{18}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus (rohem) [ε-Brom-n-amyl]-phenyl-cyanamid und Anilin auf dem Wasserbade (v. B., *B.* **41**, 2166). — Farblose Kryställchen (aus Alkohol oder Äther). F: 67°. In warmem Alkohol und Äther leicht löslich, in kaltem Alkohol und Äther schwer löslich. — Gibt beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure N.N'-Diphenyl-pentamethylendiamin. Bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in Wasser sehr wenig lösliche Salze. — $C_{18}H_{21}N_3 + HCl$. F: 101°.

α.ε-Bis-cyananilino-pentan, N.N'-Diphenyl-N.N'-dicyan-pentamethylendiamin $C_{19}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-pentamethylendiamin oder N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin und Bromcyan auf dem Wasserbade (v. B., *B.* **41**, 2167). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76°. Ziemlich leicht löslich in kaltem verd. Alkohol. — Gibt beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure N.N'-Diphenyl-pentamethylendiamin.

[γ-Anilino-α.β-dimethyl-propyl]-dithiocarbamidsäure $C_{12}H_{18}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das Salz dieser Säure mit N'-Phenyl-α.β-dimethyl-trimethylendiamin entsteht, wenn man das — nicht rein erhaltene (vgl. BALBIANO, *G.* **28** I, 389) — 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3467) mit Natrium und Alkohol behandelt und auf die — nicht rein erhaltene — Base in wäßriger Suspension Schwefelkohlenstoff einwirken läßt (MARCHETTI, *G.* **23** I, 427). — Salz mit N'-Phenyl-α.β-dimethyl-trimethylendiamin $C_{23}H_{36}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS_2H + C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 210° unter Bräunung (M.).

γ-Amino-α-anilino-β-methyl-pentan, N'-Phenyl-β-methyl-α-äthyl-trimethylendiamin $C_{12}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von 1-Phenyl-4-methyl-3-äthyl-pyrazol in absol. Alkohol (MARCHETTI, *G.* **22** II, 368; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **4**, 649; BALBIANO, *G.* **28** I, 396). — Unangenehm riechendes Öl. Zieht an der Luft begierig CO_2 an (M.).

[γ-Anilino-β-methyl-α-äthyl-propyl]-dithiocarbamidsäure $C_{13}H_{20}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das Salz mit N'-Phenyl-β-methyl-α-äthyl-trimethylendiamin entsteht aus dieser Base durch Behandlung mit CS_2 in Wasser (MARCHETTI, *G.* **22** II, 370). — Salz mit N'-Phenyl-β-methyl-α-äthyl-trimethylendiamin $C_{25}H_{40}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CS_2H + C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 167—170°.

α.ϑ-Dianilino-octan, N.N'-Diphenyl-oktamethylendiamin $C_{20}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.8-Dijod-octan und Anilin in Alkohol (v. BRAUN,

B. **42**, 4546). — F: 61—62°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin.

α.ϑ-Bis-benzoylanilino-octan, N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-oktamethylendiamin $C_{34}H_{36}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-oktamethylendiamin durch Benzoylieren (v. B., *B.* **42**, 4546). — F: 110° bis 112°. Mäßig löslich in Alkohol.

δ.ε-Dianilino-β.η-dimethyl-octan, N.N'-Diphenyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin $C_{22}H_{32}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man übergießt 24 g des dimeren Isoamylidenanilins (Syst. No. 3460) mit 200 g absol. Alkohol und fügt allmählich 25 g Natrium hinzu (v. Miller, Plöchl, Eibner, *B.* **25**, 2043; Eibner, Purucker, *B.* **33**, 3658). — Öl. Kp: 300—315° (v. M., Pl., E.), 300—318° (E., Pu.). — Bleibt bei 4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade unverändert (E., Pu.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd zu 4.5-Diisobutyl-1.2.3-triphenyl-glyoxalidin (Syst. No. 3470) (E., Pu.). — Das Hydrochlorid ist schwer löslich in Wasser und Alkohol (E., Pu.).

δ.ε-Bis-acetylanilino-β.η-dimethyl-octan, N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin $C_{26}H_{36}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Petroläther). F: 132° (v. M., Pl., E., *B.* **25**, 2044).

δ-Anilino-ε-benzoylanilino-β.η-dimethyl-octan, N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin $C_{29}H_{36}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin in Benzol nach Schotten-Baumann (v. M., Pl., E., *B.* **25**, 2044). — Tafeln (aus Petroläther). F: 132—134°. — Gibt eine Nitrosoverbindung (Krystalle. F: 118°).

cis-α.γ-Dianilino-α-butylen, dimeres Äthylidenanilin vom Schmelzpunkt 85,5° (Eibnersche Base) $C_{16}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot H \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. Eibner, *A.* **318**, 69. — *B.* Entsteht neben trans-α.γ-Dianilino-α-butylen beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd, gelöst in 20 Vol. Wasser — zweckmäßiger ist die Verwendung von essigsaurem Anilin —; man trennt die beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus kaltem Alkohol, worin nur die cis-Verbindung leicht löslich ist; zur völligen Reinigung krystallisiert man die Base aus einem Gemisch von 1 Vol. Äther mit 2 Vol. Petroläther um (v. Miller, Plöchl, Eibner, *B.* **27**, 1299, 1304). Bildet sich neben trans-α.γ-Dianilino-α-butylen aus Äthylidendianilin (S. 187) beim Erhitzen mit Wasser, beim Behandeln mit ca. 10%iger Essigsäure oder kurzem Aufkochen mit Alkohol (Ei., *B.* **30**, 1448). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85,5°; sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, mäßig in Petroläther (v. M., Pl., Ei.). Wird beim Reiben elektrisch (v. M., Pl., Ei.). — Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120—130° zum Teil in die trans-Verbindung über; daneben entsteht Chinaldin; die Umwandlung in die trans-Verbindung erfolgt auch beim Behandeln mit HCl und Äther oder am besten beim Erwärmen der Lösung in absol. Äther mit etwas Jod (v. M., Pl., Ei.). Liefert ein Dinitrosamin (S. 585) (Ei., *B.* **29**, 2977; *A.* **318**, 69). Bei der Kondensation mit Benzaldehyd entsteht Benzalchinaldin (Syst. No. 3090) und Benzylanilin (Ei., *A.* **318**, 87). Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge das Benzoylderivat (s. u.) neben dem Benzoylderivat des trans-α.γ-Dianilino-α-butylens und neben Benzanilid (v. M., Pl., Ei.).

Acetylderivat $C_{18}H_{20}ON_2 = C_{16}H_{17}N_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. cis-α.γ-Dianilino-α-butylen in absol. Äther mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (v. M., Pl., Ei., *B.* **27**, 1303). — Amorph. Bernsteingelb.

Benzoylderivat $C_{23}H_{22}ON_2 = C_{16}H_{17}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Benzoylderivat des trans-α.γ-Dianilino-α-butylens (S. 553) und Benzanilid beim Schütteln von cis-α.γ-Dianilino-α-butylen mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (v. M., Pl., Ei., *B.* **27**, 1302, 1561 [Berichtig.]). — Tafeln (aus Alkohol). F: 156°; leicht löslich in Alkohol (v. M., Pl., Ei.). — Liefert ein gelbes Nitrosamin (Ei., *A.* **318**, 69).

trans-α.γ-Dianilino-α-butylen, dimeres Äthylidenanilin vom Schmelzpunkt 126° (Ecksteinsche Base) $C_{16}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot H \\ H \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. Eibner, *A.* **318**, 69. — *B.* Entsteht beim Versetzen einer gekühlten Lösung von Anilin in 90%igem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd (v. M., Pl., Eckstein, *B.* **25**, 2030); nimmt man diese Kondensation in wäßr. Lösung vor, so entsteht daneben das cis-α.γ-Dianilino-α-butylen (s. o.) (v. M., Pl., Eibner, *B.* **27**, 1299). Beim Versetzen der wäßr. Lösung von salzsaurem Anilin mit Acetaldehyd (v. M., Ei., *B.* **25**, 2072). Neben der cis-Ver-

bindung aus Äthylidendianilin (S. 187) beim Erhitzen mit Wasser, beim Behandeln mit ca. 10%iger Essigsäure oder kurzem Aufkochen mit Alkohol (Ei., *B.* **30**, 1448). Aus der cis-Verbindung durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120—130°, durch ½-stdg. Erwärmen mit Äther und etwas Jod oder durch Behandeln mit HCl in äther. Lösung (v. M., Pl., Eibner, *B.* **27**, 1301). Durch Erhitzen von Aldolanil (S. 213) mit Anilin, sowie aus Aldol (Bd. I, S. 824) oder Paraldol und Anilin (Eibner, *A.* **318**, 87). — Krystalle (aus Äther). F: 126°; Kp: 300° (v. M., Pl., Eck.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther (v. M., Pl., Ei.). — Beim Erhitzen mit Salzsäure und Essigsäure entsteht Chinaldin (v. M., Pl., Eck.). Liefert mit salpetriger Säure ein Dinitrosamin (S. 585) (Ei., *B.* **28**, 2977; *A.* **318**, 69). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat (s. u.) (Ei., *A.* **318**, 64, 79; vgl. v. M., Pl., Eck., *B.* **25**, 2031). Mit Thioessigsäure entsteht neben amorphen Produkten Acetanilid, mit Phenylsenföl neben amorphen Produkten Thiocarbanilid; beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd entsteht Benzalchinaldin (Syst. No. 3090) und Benzylanilin (Ei., *A.* **318**, 84, 85). — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl$. Prismen (Ei., *A.* **318**, 79). — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HNO_3$. Nadeln (Ei., *A.* **318**, 79).

Diacetylderivat $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt 20 g trans-α.γ-Dianilino-α-butylen mit der dreifach-theoretischen Menge Essigsäureanhydrid (52,5 g) 48 Stdn. stehen und erhitzt dann 2 Stdn. zum Sieden (Eibner, *A.* **318**, 64, 79; vgl. v. M., Pl., Eck., *B.* **25**, 2031). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (v. M., Pl., Eck.; Ei.). Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol, schwer in Äther (v. M., Pl., Eck.; Ei.), unlöslich in Petroläther (Ei.). — Bei der Einw. von Brom entstehen zwei Verbindungen von den Schmelzpunkten 156° und 179,5° (Ei.).

Benzoylderivat $C_{23}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. Eibner, *A.* **318**, 63. — *B.* Aus trans-α.γ-Dianilino-α-butylen durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Benzol (v. M., Pl., Eck., *B.* **25**, 2031). Aus cis-α.γ-Dianilino-α-butylen durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, neben dem Benzoylderivat der cis-Verbindung und neben Benzanilid (v. M., Pl., Ei., *B.* **27**, 1302). — Blättchen. F: 218°; fast unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol (v. M., Pl., Eck.). — Liefert ein Nitrosamin (S. 585), welches in eine Kern-Nitrosoverbindung (S. 686) umgelagert werden kann (Ei.). Mit Brom entsteht ein Dibromadditionsprodukt $C_{23}H_{22}ON_2Br_2$ (S. 554) (Ei.).

β-Oxy-α.γ-dianilino-propan, N.N'-Diphenyl-β-oxy-trimethylendiamin $C_{15}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. Cohn, Friedländer, *B.* **37**, 3035; Dains, Brewster, Blair, Thompson, *Am. Soc.* **44** [1922], 2641. — *B.* Aus Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) und 3 Mol.-Gew. Anilin bei 140° (Fauconnier, *C. r.* **106**, 605; **107**, 250; *J.* **1888**, 1062). Bei 16—20-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Dichlorhydrin (Bd. I, S. 364) und 4 Mol.-Gew. Anilin im Druckrohr auf 120—130° (Claus, *B.* **8**, 243; vgl. D., Br., Bl., Th.). — Nadeln. F: 53—54° (Fau.). Siedet unter 10 mm Druck nicht unzersetzt bei 290° (Fau.). — $C_{15}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 201—202°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (Fau.). — Oxalat $C_{15}H_{18}ON_2 + C_2H_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (Fau.). — $C_{15}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (Cl.). — $C_{15}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen (Fau.).

Monoacetylderivat $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_{15}H_{17}ON_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Tl. β-Oxy-α.γ-dianilino-propan und 3 Tln. Essigsäureanhydrid (Fauconnier, *C. r.* **107**, 251; *J.* **1888**, 1063). — Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 99—100°.

α-Oxy-α.α-bis-[anilino-methyl]-propan, Bis-[anilino-methyl]-äthyl-carbinol, N.N'-Diphenyl-β-oxy-β-äthyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{22}ON_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2)_2C(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Anilin und [aus symm. Dibromaceton und $C_2H_5\cdot MgBr$ erhältlichem, nicht näher beschriebenem (vgl. Bayer & Co., D. R. P. 168941; *C.* **1906** I, 1471)] Bis-brommethyl-äthyl-carbinol $(CH_2Br)_2C(C_2H_5)\cdot OH$ (Bayer & Co., D. R. P. 173610; *C.* **1906** II, 932). — Gelbes Öl von chinolinähnlichem Geruch. Kp_{17}: 145—148°.

β.γ-Dioxy-α.δ-dianilino-butan, N.N'-Diphenyl-β.β'-dioxy-tetramethylendiamin $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Erythritdichlorhydrin (Bd. I, S. 479) mit Anilin auf 100° (Przybytek, *B.* **17**, 1096). Durch Zusammenbringen von Erythritanhydrid $CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2$ (mit je einer O-Brücke zwischen den beiden ersten und den beiden letzten C-Atomen) (Syst. No. 2669) mit Anilin (P., *B.* **17**, 1095). — Krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser und Äther. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Abgabe von Wasser. — $C_{16}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$. Blätter.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen Oxo-aminen.

Polymeres [β-Anilino-äthyliden]-anilin, polymeres Anilinoacetaldehyd-anil $(C_{14}H_{14}N_2)_x = (C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_x$. *B.* Beim Erhitzen von 4 g polymerem [β-Chlor-äthyliden]-anilin (S. 188) mit 5 g Anilin auf 140—150° (BERLINERBLAU, POLIKIER, *M.* **8**, 189; vgl. NENCKI, B., D. R. P. 40889; *Frdl.* 1, 151). — Gelb, amorph. F: 103° (N., B.), 105° (B., P.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (B., P.; N., B.). — Liefert beim Erhitzen über 200° unter vermindertem Druck (B., P.), auf 210—230° (N., B.) Indol (Syst. No. 3069).

α.β-Dibrom-α-anilino-γ-benzoylanilino-butan(?), Dibromid des Benzoylderivats des trans-α.γ-Dianilino-α-butylens $C_{23}H_{22}ON_2Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus dem Benzoylderivat des trans-α.γ-Dianilino-α-butylens (F: 218°) (S. 553) und Brom in Chloroform (EIBNER, *A.* **318**, 84). — Rhomben. F: 227°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol. Durch Natrium und Alkohol wird das bei 218° schmelzende Benzoylderivat regeneriert.

[γ-Anilino-butyliden]-anilin, β-Anilino-butyraldehyd-anil $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu die beiden stereoisomeren Formen von dimerem Äthylidenanilin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$, S. 552.

[γ-Anilino-β-methyl-n-amyliden]-anilin, β-Anilino-α-methyl-valeraldehyd-anil, dimeres Propylidenanilin $C_{18}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. EIBNER, AMANN, *A.* **329**, 211, 221. — *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Tl. Anilin in 2 Tln. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd und läßt das Ganze zwei bis drei Tage stehen (v. MILLER, PLÖCHL, SENDER, *B.* **25**, 2033). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 103—104°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol (v. M., PL., S.). — Wird von Natrium + Amylalkohol nicht reduziert; wird von Brom in Chloroform gespalten unter Bildung von Anilinhydrobromid und aldehydischen Produkten; addiert in ätherischer Lösung HCl unter Bildung des Dihydrochlorids (s. u.) (EI., A.). Liefert in wäßrig-salzsaurer Lösung mit $NaNO_2$ ein sehr unbeständiges Nitrosamin; leitet man trockne nitrose Gase (aus $As_2O_3 + HNO_3$) in die Chloroform-Lösung des [γ-Anilino-β-methyl-n-amyliden]-anilins, so entstehen Anilinnitrat, bezw. Benzoldiazoniumnitrat und aldehydische Produkte (EI., A.). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht die Verbindung $C_{25}H_{28}ON_2$ (s. u.) (v. M., PL., S.), welche durch konz. Salzsäure nicht spaltbar ist (EI., A.). — $C_{18}H_{22}N_2 + 2\,HCl$. Blättriger Niederschlag. Verliert rasch 1 Mol.-Gew. HCl (EI., A.).

Verbindung $C_{25}H_{28}ON_2$ [vielleicht $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH_2\cdot CH{-}CH\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N{-}CH\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$ (EIBNER, AMANN, *A.* **329**, 214)]. *B.* Aus [γ-Anilino-β-methyl-n-amyliden]-anilin in Benzol mit 10%iger Natronlauge und Benzoylchlorid (v. M., PL., S., *B.* **25**, 2034). — Farblose Krystalle mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol) (EI., A.). Hexagonal-rhomboedrisch (WEBER, *A.* **329**, 212). F: 144—145° (v. M., PL., S.); schmilzt alkoholfrei bei 144° (EI., A.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol (v. M., PL., S.). — Liefert mit salpetriger Säure kein Nitrosamin (EI., A.). Wird von konz. Salzsäure nicht gespalten (EI., A.).

[γ-Anilino-allyliden]-anilin, β-Anilino-acrolein-anil $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Malondialdehyd-dianil $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ s. S. 202.

1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Glutacondialdehyd-dianil $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, S. 204.

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil $C_{18}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (S. 215) mit Anilin und Salzsäure (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 134). — Hydrochlorid $C_{18}H_{19}N_2Cl$. Zur Frage der Konstitution vgl. Z., W., *A.* **338**, 111; KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 22, 55; KÖ., BECKER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 353; SHIMIDZU, *C.* **1927** II, 258. Rubinrote Nadeln (aus verd. Methylalkohol + wenig Salzsäure). F: 159—161° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (Z., W.).

2-Chlor-1-anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil $C_{17}H_{15}N_2Cl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CCl:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Chlorglutacondialdehyd-dianil $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, S. 205.

2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil $C_{18}H_{17}N_2Cl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CCl:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (S. 216) und Anilin in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure (ZINCKE, *A.* **339**, 199). — Hydrochlorid $C_{18}H_{18}N_2Cl_2$. Rote Nadeln (aus Alkohol + HCl). F: 125° bis 126° (Zers.); leicht löslich in Alkohol (Z.).

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-chlormethylat $C_{19}H_{21}N_2Cl = Cl(CH_3)(C_6H_5)N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid beim Erhitzen mit Methylanilin in Alkohol (Z., W., *A.* **338**, 121). — Krystallisiert aus Wasser in roten Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$, aus Methylalkohol auf Zusatz von Salzsäure in roten Nadeln mit $3CH_3\cdot OH$ und 1 HCl (Z., W.). F: 116—118° (unter Zersetzung) (Z., W.). Fast farblos löslich in konz. Schwefelsäure; Wasser fällt rotes Sulfat (Z., W.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Jod-jodkalium ein Polyjodid (Z., W.). Liefert beim Erwärmen mit Sodalösung und Methylalkohol 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5), mit Hydroxylamin dessen Oxim (Z., W.). Mit überschüssigem Anilin entsteht das Hydrochlorid des 1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anils (S. 204) (Z., W.). — $2C_{19}H_{21}N_2Cl + PtCl_4$. Roter krystallinischer Niederschlag. F: 192° (Zers.) (Z., W.).

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-brommethylat $C_{19}H_{21}N_2Br = Br(CH_3)(C_6H_5)N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin, Pyridin und Bromcyan in Äther (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 134). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: 139°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und in Äther.

5-Phenylimino-1-anilino-penten-(1)-on-(4) $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1.5-Bis-phenylimino-pentanon-(2) $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, S. 211.

5-Phenylimino-1-methylanilino-penten-(1)-on-(4) bezw. **5-Phenylimino-1-[methylanilino]-pentadien-(1.3)-ol-(4)** $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(OH):CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824; DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4123; KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 556. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Methylanilin und 1 Mol.-Gew. Furfurol in Form grüner Krystalle, die sich im Laufe von 12 Stdn. in blauviolette Krystalle verwandeln (H. SCHIFF, *A.* **239**, 356). — Hydrochlorid $C_{18}H_{18}ON_2 + HCl + H_2O$. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit fuchsinroter Farbe (H. SCH.).

5-Phenylimino-1-methylanilino-penten-(1)-on-(4)-chlormethylat bezw. **[5-Phenylimino]-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-ol-(4)-chlormethylat** $C_{19}H_{21}ON_2Cl = Cl(CH_3)(C_6H_5)N:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ bezw. $Cl(CH_3)(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C(OH):CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Furfurol und Methylanilin in Alkohol bei Gegenwart von HCl (H. SCHIFF, *A.* **239**, 354). — Violette Krystalle mit $1H_2O$. F: 94°. Leicht löslich in Alkohol mit roter Farbe, wenig in alkoholhaltigem Äther.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und acyclischen Amino-carbonsäuren.

Aminoessigsäure-anilid, Glycinanilid $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracetanilid (S. 243) mit überschüssigem stärkstem alkoholischem Ammoniak auf 50—60°, neben Iminodiessigsäure-dianilid (S. 556) (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 915). Durch 5—6-stdg. Erhitzen von salzsauren Glycinestern oder salzsaurem Glycinamid mit Anilin auf 130—150° (M., D. R. P. 59874; *Frdl.* **3**, 918). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ vom Schmelzpunkt 62°; die vorher geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt bei 55°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin (M., D. R. P. 59121).

Dimethylaminoessigsäure-anilid, [N.N-Dimethyl-glycin]-anilid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von Chloracetanilid (S. 243) mit wäßriger oder alkoholischer Dimethylaminlösung auf 50—60° (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 915). — Blätter (aus Ligroin). F: 35°. Die Salze sind zerfließlich.

Anilid des Dimethylaminoessigsäure-hydroxymethylats, Anilid des N.N-Dimethyl-glycin-hydroxymethylats $C_{11}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(OH)(CH_3)_3$. *B.* Das Bromid entsteht aus gleichen Gewichtsmengen Bromacetanilid (S. 245) und einer alkoh. 33%igen Trimethylaminlösung (SCHEDA, *Ar.* **241**, 122). Das Chlorid entsteht aus dem Oxim des Trimethyl-phenacyl-ammoniumchlorids (Syst. No. 1873) durch Einw. von PCl_5 in $POCl_3$ (RUMPEL, *Ar.* **237**, 232; SCHMIDT, *Ar.* **241**, 117). — Chlorid $C_{11}H_{17}ON_2\cdot Cl + H_2O$. Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 204—207° (SCHM.; SCHE.). — Bromid $C_{11}H_{17}ON_2\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 201—203° (SCHE.). Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* **241**, 118. — $C_{11}H_{17}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 170—171° (SCHM.; SCHE.). — $C_{11}H_{17}ON_2\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln. F: 192—197° (SCHM.; SCHE.). — $2C_{11}H_{17}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerotes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 228° (SCHE.).

Anilinoessigsäure-anilid, [N-Phenyl-glycin]-anilid $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 20—30-stdg. Erhitzen von Anilin mit dem Dinatriumsalz der Glyoxal-di-schwefligsäure (Bd. I, S. 760) und verd. Alkohol auf dem Wasserbade (HINSBERG, *B.* **21**, 112). Beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure-äthylester und Wasser im geschlossenen Rohr auf 130—140° (WISCHIN, WILM, *Z.* **1868**, 74). Beim Kochen von Anilin mit Chloressigsäure-phenylester (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 965). Beim Kochen von Chloracetylchlorid mit überschüssigem Anilin (P. J. MEYER, *B.* **8**, 1156). Beim Kochen von Chloracetanilid (S. 243) mit überschüssigem Anilin (P. J. ME.). Beim Erhitzen von Bromacetanilid (S. 245) mit Anilin auf 160° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2316). Beim Behandeln von Anilinoessigsäure (S. 468) und ihren Estern mit Anilin (P. J. ME.). Beim Erhitzen von Anilinoessigsäure-amid (S. 471) mit salzsaurem Anilin (P. J. ME.). Beim Zufügen von konz. Schwefelsäure zu Anilinomalonsäure-monoanilid (S. 559), das mit der 10-fachen Menge Wasser übergossen ist (REISSERT, *B.* **31**, 386). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111° (P. J. ME.), 112—113° (H.), 113° (R.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sowie in Alkohol und Äther (P. J. ME.). — Liefert mit $COCl_2$ N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 248) (B., NASTVOGEL, *B.* **23**, 2058).

Benzaminoessigsäure-anilid, [N-Benzoyl-glycin]-anilid, Hippursäure-anilid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Hippurazid (Bd. IX, S. 247), gelöst in Äther, mit 1 Mol.-Gew. Anilin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 257). Bei längerem Kochen von Hippursäure mit Anilin (C.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 208,5°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. — Das Nitrosoderivat schmilzt bei 195—197°.

Anilinoformylamino-essigsäure-anilid, [N-Anilinoformyl-glycin]-anilid $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und N-Anilinoformyl-glycin-azid (S. 361) in viel absolutem Alkohol (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 249). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in kaltem Aceton und warmem absol. Alkohol, fast unlöslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform.

Iminodiessigsäure-dianilid, Diglykolamidsäure-dianilid $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak auf 2 Mol.-Gew. Chloracetanilid (S. 243), neben Aminoessigsäure-anilid (S. 555) (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 915; vgl. P. J. MEYER, *B.* **8**, 1154). — Nadeln (aus Wasser). F: 140,5° (P. J. MEY.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (P. J. MEY.). — Die Salze werden durch Wasser zerlegt (MAJ.). Das in Nadeln krystallisierende salpetersaure Salz schmilzt bei ca. 172° (P. J. MEY.).

Phenyliminodiessigsäure-monoanilid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin im Salzbade (REBUFFAT, *G.* **17**, 234). Aus 1 Mol.-Gew. [N-Phenyl-glycin]-anilid (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure bei 140—150° (HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1798; **23**, 1990). Beim Erhitzen von phenyliminodiessigsaurem Anilin (S. 480) auf 150—160° (H., *B.* **22**, 1801). Entsteht auch neben Phenyliminodiessigsäure-dianilid aus 1 Mol.-Gew. Phenyliminodiessigsäure mit 1 Mol.-Gew. Anilin bei 170—180° (H., *B.* **22**, 1799; **23**, 1990). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 211—213° (H., *B.* **22**, 1800). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol (R.). — Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht 1.4-Diphenyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (H., *B.* **22**, 1802).

Phenyliminodiessigsäure-äthylester-anilid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben sehr wenig 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) bei 3—4-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von [N-Phenyl-glycin]-anilid, Chloressigester und entwässertem Natriumacetat auf 140—150° (HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1801). — Nadeln (aus Äther). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phenyliminodiessigsäure-dianilid $C_{22}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenyliminodiessigsäure (S. 480) und 2 Mol.-Gew. Anilin bei 170—180° (HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1800). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 218°. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Ammoniumcarbonat.

Benzoyl-glycyl-glycin-anilid $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-glycyl-glycin-azid (Bd. IX, S. 240) und Anilin in Äther (CURTIUS, WÜSTENFELD, *J. pr.* [2] **70**, 80). — Krystalle (aus Alkohol). F: 238—240°.

Aminoessigsäure-diphenylamid, Glycin-diphenylamid $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Chloressigsäure-diphenylamid (S. 248) (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 915). — F: 38—40°. Sehr leicht löslich in Wasser und Ligroin. Das Hydrochlorid ist in Salzlösungen sehr wenig löslich.

Iminodiessigsäure-bis-diphenylamid, Diglykolamidsäure-bis-diphenylamid $C_{28}H_{25}O_2N_3 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak

auf 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure-diphenylamid (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* 3, 915). — Schmilzt oberhalb 240° unter Bräunung. Sehr wenig löslich in Wasser.

Glycyl-phenylglycin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Phenyl-N-chloracetyl-glycin (S. 476) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 268, 271). Bei der Verseifung von Carbäthoxyglycyl-phenylglycinäthylester (s. u.) mit Alkalien (LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3240). — Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in absol. Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser (L., M.). — Geht beim Erhitzen in 1-Phenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) über (L., M.).

Phenylglycyl-phenylglycin $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 432; HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1803). Beim Aufkochen von N-Phenyl-N-bromacetyl-glycin (S. 477) mit 1 Mol.-Gew. Anilin, 1 Mol.-Gew. Natriumacetat und etwas Wasser (H.). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 129°, dabei in 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin übergehend (H.).

Carbäthoxyglycyl-phenylglycin $C_{13}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxyglycyl-phenylglycinäthylester (s. u.) durch 1,1-Mol.-Gew. n-Natronlauge (LEUCHS, LA FORGE, *B.* **41**, 2592). — Tafeln (aus Benzol). F: 133—134⁵. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, schwer in heißem Benzol.

Carbäthoxyglycyl-phenylglycinäthylester $C_{15}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man verwandelt 50 g Carbäthoxyglycin (Bd. IV, S. 359) mittels Thionylchlorids in das Chlorid, nimmt dieses mit 150 ccm absol. Äther auf und trägt in eine konz. Lösung von 122 g Anilinoessigsäure-äthylester (S. 470) in trocknem Äther unter Kühlung ein (LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3239). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58—59°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit NaOH Glycyl-phenylglycin und CO_2.

Carboxyglycyl-phenylglycyl-glycin $C_{13}H_{15}O_6N_3 = HO_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbäthoxyglycyl-phenylglycyl-glycinäthylester (s. u.) durch Barytwasser (LEUCHS, LA FORGE, *B.* **41**, 2593). — $Ag_2C_{13}H_{13}O_6N_3$. Weißer, voluminöser Niederschlag.

Carbäthoxyglycyl-phenylglycyl-glycinäthylester $C_{17}H_{23}O_6N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man stellt aus 2 g Carbäthoxyglycyl-phenylglycin (s. o.) in 15 ccm Acetylchlorid mit 1,5 g PCl_5 bei 0⁵ das entsprechende Chlorid dar und versetzt dieses in äther. Lösung mit 3 Mol.-Gew. Glycinäthylester unter Kühlung mit Eis (LEUCHS, LA FORGE, *B.* **41**, 2593). — Säulen (aus Wasser). F: 144—145⁵ (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, löslich in Essigester, sehr wenig löslich in Äther. — Gibt mit Barytwasser Carboxyglycyl-phenylglycyl-glycin (s. o.).

Carbäthoxyglycyl-phenylglycyl-phenylglycin $C_{21}H_{23}O_6N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus Carbäthoxyglycyl-phenylglycin (s. o.) und PCl_5 in Acetylchlorid das entsprechende Chlorid her, bringt dieses in äther. Lösung mit einer Lösung von Anilinoessigsäure-äthylester in Äther bei 0° zusammen und verseift den entstandenen Ester mit 1,2 Mol.-Gew. NaOH (LEUCHS, LA FORGE, *B.* **41**, 2594). — Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmilzt bei 128—130⁵ unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Essigester, Benzol und Äther. Spaltet bei der Verseifung CO_2 ab.

Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin], N-Phenyl-glycin-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{20}H_{19}N_3 = C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen [1]). *B.* Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. 1.1.2.2-Tetrachlor- oder 1.1.2.2-Tetrabrom-äthan oder Trichlor- oder Tribromäthylen in wäßr. Lösung bezw. Suspensionen der Alkalien und alkal. Erden, ihrer Carbonate oder anderer alkalisch wirkender Salze mit oder ohne Anwendung von Druck (IMBERT, Consortium f. elektrochem. Ind., D. R. P. 180011; *C.* **1907** I, 1366; vgl. SSABANEJEW, *A.* **178**, 125; Ss., PROSIN, Ж. **33**, 230; **34**, 398; *C.* **1901** II, 27; **1902** II, 121). Entsteht auch bei der Einw. von Acetylendibromid auf Anilin in Gegenwart von alkoh. Kali (Ss., P., Ж. **34**, 401; *C.* **1902** II, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 170° (Ss., Ж. **34**, 401 Anm.; *C.* **1902** II, 121). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in CS_2, Äther und Chloroform (Ss.). — $C_{20}H_{19}N_3 + 2\,HCl$ (Ss., P., Ж. **34**, 401 Anm.; *C.* **1902** II, 121). — $2\,C_{20}H_{19}N_3 + 4HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser (Ss., P., Ж. **34**, 401 Anm.; *C.* **1902** II, 121).

---

[1]) So formuliert auf Grund des nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen englischen Patentes 173540 [1920] von British Dyestuffs Corporation Limited, LEVINSTEIN, IMBERT (*C.* **1922** IV, 760), sowie der Abhandlung von RUGGLI, MARSZAK, *Helv. chim. Acta* **11** [1928], 180.

α-Anilino-propionsäure-anilid, [N-Phenyl-alanin]-anilid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Anilino-propionsäure (S. 488) mit überschüssigem Anilin (NASTVOGEL, *B.* **22**, 1793). Aus Anilin und α-Brom-propionamid (Bd. II, S. 256) oder -anilid (S. 251) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2313, 2317). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (N.), 126—127° (B.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (N.).

α-Benzamino-propionsäure-anilid, [N-Benzoyl-alanin]-anilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [N-Benzoyl-alanin]-azid (Bd. IX, S. 250) und Anilin in Äther (CURTIUS, V. D. LINDEN, *J. pr.* [2] **70**, 147). Aus 5-Oxo-4-methyl-2-phenyl-oxazol-dihydrid-(4.5) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=}N \\ O \cdot CO \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CH_3$ (Syst. No. 4279) durch Erwärmen mit Anilin (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2521). — Nädelchen (aus verd. Alkohol, aus Benzol oder Chloroform). F: 163—165° (C., V. D. L.), 175° (M., St.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, kaum in Wasser oder Äther (C., V. D. L.).

α-[Phenyl-(α-anilino-propionyl)-amino]-propionsäure, N-Phenyl-N-[α-anilino-propionyl]-alanin $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2H] \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufkochen des 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-1.4-diphenyl-piperazins vom Schmelzpunkt 183,5° oder des 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-1.4-diphenyl-piperazins vom Schmelzpunkt 144—146° (Syst. No. 3587) mit Kalilauge (3 Tle. KOH, 10 Tle. H_2O) (NASTVOGEL, *B.* **23**, 2016). — Krystallinisch. Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 79—80°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin leicht löslich.

β-Anilino-propionsäure-anilid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 7 g Acrylsäure mit 23 g Anilin auf 180—190° (AUTENRIETH, PRETZELL, *B.* **36**, 1264). Durch Erhitzen von β-Jod-propionsäure oder deren Anilid mit Anilin auf 180° (A., P.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, verdünnten Säuren; kaum löslich in Wasser. — $C_{15}H_{16}ON_2 + HCl$. Prismen (aus 20%iger Salzsäure). F: 173—174°.

β-[ω-Phenyl-ureido]-α-hippurylamino-propionsäure-anilid $C_{25}H_{25}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und trocknem Hippuryl-asparaginsäure-diazid (Bd. IX, S. 245) in trocknem Äther (TH. CURTIUS, H. CURTIUS, *J. pr.* [2] **70**, 180). — Pulver (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 218—220° (Zers.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser, leichter löslich in heißem absol. Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 100° Benzoesäure, Hippursäure und α.β-Dibenzamino-propionsäure.

α-Anilino-buttersäure-anilid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und α-Brom-buttersäure-anilid (S. 252) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2317). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91—92°.

β-Anilino-buttersäure-anilid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Chlor-buttersäure-äthylester und 3—4 Mol.-Gew. Anilin (BALBIANO, *B.* **13**, 312). Durch mehrstündiges Erhitzen von Crotonsäure, Isocrotonsäure oder Vinylessigsäure sowie der entsprechenden Anilide mit Anilin auf 160—180° (AUTENRIETH, PRETZELL, *B.* **36**, 1266; AU., *B.* **38**, 2550). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 93°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Wasser (AU., P.). Leicht löslich in Säuren (AU., P.). — $C_{16}H_{18}ON_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 206—207° (B.); schmilzt bei raschem Erhitzen bei 212—213° (Zers.) (AU., P.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Äther (B.).

β-Hippurylamino-buttersäure-anilid $C_{19}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und β-Hippurylamino-buttersäure-azid (Bd. IX, S. 242) in Benzol (TH. CURTIUS, GUMLICH, *J. pr.* [2] **70**, 212). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

α oder β-Anilino-isobuttersäure-anilid vom Schmelzpunkt 155° $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und α-Brom-isobuttersäure-anilid (BISCHOFF, *B.* **30**, 2318). Beim Erhitzen der bei 184—185° schmelzenden Anilino-isobuttersäure (S. 495) mit Anilin auf 170° (B., *B.* **30**, 2318). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in konz. Alkohol, Äther und Chloroform. Leicht löslich in konz. Salzsäure, Schwefelsäure.

β oder α-Anilino-isobuttersäure-anilid vom Schmelzpunkt 122° $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methacrylsäure und Anilin bei 190° (AUTENRIETH, PRETZELL, *B.* **36**, 1270; vgl. BISCHOFF, *B.* **24**, 1042). Beim Erhitzen von Methacrylsäure-anilid (S. 258) mit Anilin (AU., *B.* **38**,

2540). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 122°; löslich in verd. Mineralsäuren, schwer löslich in kalter 10%iger Essigsäure (Au., P.). — Liefert mit Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2Br_2$ vom Schmelzpunkt 152° (Au., P.).

α-Benzamino-isobuttersäure-anilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1,89 g 5-Oxo-4.4-dimethyl-2-phenyl-oxazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 4279) und 0,93 g Anilin bei 50—60° (MOHR, GEIS, *J. pr.* [2] **81**, 64). Aus α-Benzamino-isobuttersäure-chlorid und Anilin (M., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229°. Sehr wenig löslich in Wasser. 1 g löslich in ca. 52 ccm siedendem Alkohol. Siedendes Benzol löst etwas schwerer, siedendes Ligroin und Äther noch weniger. — Wird durch Essigsäureanhydrid bis 100° nicht verändert.

β-Anilino-α-äthyl-propionsäure-anilid $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von α-Äthyl-acrylsäure (Bd. II, S. 428) mit 2 Mol.-Gew. Anilin am Rückflußkühler, neben etwas α-Äthyl-acrylsäure-anilid (S. 259) (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 770). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°.

α-Anilino-isovaleriansäure-anilid $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-anilid (S. 255) und Anilin bei 140° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2318). — Krystalle. F: 105—106°.

β-Anilino-α-propyl-propionsäure-anilid $C_{18}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von α-Propyl-acrylsäure (Bd. II, S. 437) und 2 Mol.-Gew. Anilin am Rückflußkühler (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 776). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 118,5°.

α-Anilino-arachinsäure-anilid $C_{32}H_{50}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH([CH_2]_{17} \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von α-Brom-arachinsäure (Bd. II, S. 390) mit überschüssigem Anilin auf 180° (BACZEWSKI, *M.* **17**, 540). — Amorphe Körnchen (aus verd. Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin.

β-Amino-crotonsäure-anilid $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_3$ und Monoalkylderivate $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : C(NH \cdot R) \cdot CH_3$ sind desmotrop mit β-Imino-buttersäure-anilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ bezw. Monoalkylderivaten $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot R) \cdot CH_3$, S. 518, 519.

β-Dimethylamino-crotonsäure-anilid $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetessigsäureanilid (S. 518) und Dimethylamin (KNORR, *B.* **25**, 777). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 160°.

Aminomalonsäure-dianilid $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Nitromalonsäure-dianilid (S. 294) (WHITELEY, *Chem. N.* **89**, 236). — Tafeln. F: 141—142°.

Anilinomalonsäure-monoanilid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zufügen von 42 g Anilin zur Lösung von 20 g dioxyweinsaurem Natrium (Bd. III, S. 830) und 50 ccm 25%iger Salzsäure in 1 l Wasser (REISSERT, *B.* **31**, 385). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 157° unter Aufschäumen. Unlöslich in Wasser, auch sonst schwer löslich. — $FeCl_3$ fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes einen tiefgelben Niederschlag, der beim Erwärmen unter CO_2-Entwicklung in Lösung geht. Liefert mit H_2SO_4 [N-Phenyl-glycin]-anilid (S. 556).

Anilino-malonsäure-dianilid $C_{21}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot NH \cdot C_6H_5$.

a) Präparat von Conrad, Bischoff. *B.* Beim Kochen von Chlormalonsäureester mit Anilin (C., B., *A.* **209**, 231). — Prismen. F: 162°. Löslich in kochendem Alkohol.

b) Präparat von W. Wislicenus, Münzesheimer. *B.* Beim Erwärmen des Äthoxymalonsäure-diäthylesters mit 3 Mol.-Gew. Anilin, neben dem Äthoxymalonsäure-dianilid (S. 508) (W. WI., M., *B.* **31**, 553). — Blättchen (aus Eisessig). F: 246—247°. Fast unlöslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird von $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ rotviolett gefärbt.

Aminomalonsäure-bis-methylanilid $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Oximinomalonsäure-bis-methylanilid (S. 530) mit Zink und Essigsäure (WHITELEY, *Chem. N.* **89**, 236). — Prismen. F: 108°.

Aminomalonsäure-bis-diphenylamid $C_{27}H_{23}O_2N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Oximinomalonsäure-bis-diphenylamid (S. 530) (WHITELEY, *Chem. N.* **89**, 236). — Farblose Prismen. F: 200—201°.

Inakt. Anilinobernsteinsäure-äthylester-anilid, inakt. N-Phenyl-asparaginsäure-äthylester-anilid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_2H_3(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Anilinobernsteinsäure-diäthylester (S. 508) und Anilinosuccinanil (Syst. No. 3427) beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Brombernsteinsäurediäthylester mit 3 Mol.-Gew. Anilin im Kochsalzbade (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 651). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

Inakt. Anilinobernsteinsäure-amid-anilid, inakt. N-Phenyl-asparaginsäure-amid-anilid $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_2H_3(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilinosuccinanil (Syst. No. 3427) und alkoh. Ammoniak bei 100° (KUSSEROW, *A.* **252**, 167). — Warzen. F: 200°. Kaum löslich in Wasser, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol. — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr in NH_3, Anilin und Fumarsäure zerlegt.

Inakt. Anilinobernsteinsäure-dianilid, inakt. N-Phenyl-asparaginsäure-dianilid $C_{22}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Anilinobernsteinsäure-diäthylester mit der berechneten Menge Anilin oder von Brombernsteinsäure-diäthylester mit der 4—5-fachen Menge Anilin (KUSSEROW, *A.* **252**, 168). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (K.), 179—180° (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 650). Kaum löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Äther und Benzol (K.).

Aktives (?) Anilinobernsteinsäuredianilid, aktives (?) N-Phenyl-asparaginsäure-dianilid $C_{22}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von l-Asparagin mit Anilin (PIUTTI, *G.* **14**, 474; P., Privatmitteilung). — F: 204—205°.

Aktives (?) Aminobernsteinsäure-mono-diphenylamid vom Schmelzpunkt 230°, aktives (?) Asparaginsäure-mono-diphenylamid vom Schmelzpunkt 230° $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C_2H_3(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Phthalylasparaginsäure (Syst. No. 3214) mit Diphenylamin auf 180° und läßt auf die neben Isomeren entstehende Verbindung $C_{24}H_{18}O_5N_2 + 2H_2O$ vom Schmelzpunkt 112° (Syst. No. 3214) Ammoniak einwirken (PIUTTI, *G.* **16**, 10, 14). — Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol. — Verbindet sich mit Basen und mit Säuren.

Aktives (?) Aminobernsteinsäure-mono-diphenylamid vom Schmelzpunkt ca. 160°, aktives (?) Asparaginsäure-mono-diphenylamid vom Schmelzpunkt ca. 160° $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C_2H_3(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Phthalylasparaginsäure (Syst. No. 3214) mit Diphenylamin auf 180° und läßt auf die neben Isomeren entstehende Verbindung $C_{24}H_{18}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 203—204° (Syst. No. 3214) Ammoniak einwirken (PIUTTI, *G.* **16**, 10, 16). — Amorph. F: ca. 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in Äther. — $AgC_{16}H_{15}O_3N_2$.

β-Anilino-brenzweinsäure-monoanilid $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **261**, 138. — *B.* Durch Kochen von Anilinobrenzweinsäureanil

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO \\ H_2C\text{———}CO \end{matrix} > N\cdot C_6H_5$$

(Syst. No. 3427) mit Natronlauge und Neutralisieren der entstandenen Lösung mit H_2SO_4 (REISSERT, *B.* **21**, 1387). — Krystallpulver. F: 150°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Ligroin (R.). — Liefert in H_2SO_4 mit $NaNO_2$ eine bei 204° schmelzende Nitrosoverbindung (R.). — $NaC_{17}H_{17}O_3N_2$. Blättchen (R.).

β-Acetylanilino-brenzweinsäure-monoanilid $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Acetylanilino-brenzweinsäure-anhydrid (Syst. No. 2643) in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Anilin (ANSCHÜTZ, *A.* **261**, 148). — Wasserfreie Prismen (aus Aceton). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *A.* **261**, 149; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 269). Krystalle aus Wasser mit 1 Mol. H_2O; verliert bei 100° das Krystallwasser (A.). Schmilzt wasserfrei bei 140—141° (A.).

β-Amino-α-anilino-propionsäure $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 5-Anilino-uracildihydrid $C_6H_5\cdot NH\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3774) mit rauchender Salzsäure auf 170° (GABRIEL, *B.* **38**, 645). — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk N-Phenyl-äthylendiamin (S. 543).

Inakt. α.α'-Dianilino-bernsteinsäure $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Der Diäthylester der α.α'-Dianilino-bernsteinsäure entsteht beim Erhitzen

von 1 Mol.-Gew. des Diäthylesters der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure (Bd. II, S. 624) mit 4 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade (GORODETZKY, HELL, *B.* **21**, 1796; vgl. LOPATINE, *C. r.* **105**, 230; *Bl.* [2] **48**, 728). Derselbe Diäthylester entsteht bei 20-stdg. Kochen von 8 g des Diäthylesters der niedrigschmelzenden Dibrombernsteinsäure (Bd. II, S. 626) mit 10 g Anilin und 10 ccm absol. Alkohol (VORLÄNDER, *B.* **27**, 1604). Man verseift den Diäthylester durch Kochen mit alkoh. Natron (G., H.; V.). $\alpha.\alpha'$-Dianilinobernsteinsäure entsteht durch anhaltendes Kochen einer Lösung von 35 g der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure in 350 g Wasser mit 71 g Anilin und darauffolgendes 2—3-stdg. Kochen von je 50 g des gebildeten Niederschlages mit 50 g NaOH und 500 g Wasser (REISSERT, *B.* **26**, 1759). — Blättchen (aus Eisessig). F: 205° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 142). Kaum löslich in Wasser, Benzol und Petroläther, etwas leichter in Alkohol, warmem Äther und in $CHCl_3$ (G., H.). — Beim Erhitzen mit Chlorzink und wenig rauchender Salzsäure entsteht eine fuchsinrote Schmelze (V.). — $Na_2C_{16}H_{14}O_4N_2$. Spieße. Schwer löslich in Natronlauge (G., H.). — $K_2C_{16}H_{14}O_4N_2$. Sehr leicht löslich in Wasser (G., H.). — $CaC_{16}H_{14}O_4N_2$. Amorpher Niederschlag (G., H.). — $PbC_{16}H_{14}O_4N_2$. Amorpher Niederschlag (G., H.).

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel — Nädelchen (aus Alkohol). F: 145° (LOPATINE, *C. r.* **105**, 230; *Bl.* [2] **48**, 728), 150° (GORODETZKY, HELL, *B.* **21**, 1797), 152° (KUSSEROW, *A.* **252**, 170). Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, leicht in heißem Alkohol und in $CHCl_3$ (G., H.). — Liefert mit Brom $\alpha.\alpha'$-Bis-[2.4.6-tribrom-anilino]-bernsteinsäure-diäthylester (?) (S. 667) (G., H.).

Akt. (?) $\alpha.\alpha'$-Dianilino-bernsteinsäure-dianilid $C_{28}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von d-Tartranilid (S. 512) (POLIKIER, *B.* **24**, 2955. 2961). — Prismen (aus Alkohol). F: 220°. Siedet gegen 300°.

Akt. (?) α-Anilino-α'-acetylanilino-bernsteinsäure-dianilid $C_{30}H_{28}O_3N_4 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von akt. (?) $\alpha.\alpha'$-Dianilino-bernsteinsäure-dianilid mit Essigsäureanhydrid (POLIKIER, *B.* **24**, 2962). — Gelbe Krystalle. F: 252°.

Inakt. $\alpha.\alpha'$-Bis-[acetylanilino]-bernsteinsäure $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufkochen von 2 g des Anhydrids $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot HC\cdot CO \\ CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot HC\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2643) mit 30 ccm $5^0/_0$iger Natronlauge (JUNGHAHN, REISSERT, *B.* **26**, 1772). — Säulen mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 172—173° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, wenig löslich in Methylalkohol. — $Na_2C_{20}H_{18}O_6N_2 + 6H_2O$. Blättchen. — $Ag_2C_{20}H_{18}O_6N_2$. Flockiger Niederschlag. — $CaC_{20}H_{18}O_6N_2 + H_2O$. Rhomboedrische Kryställchen.

$\alpha.\alpha'$-Bis-äthylanilino-adipinsäure-diäthylester $C_{26}H_{36}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 1-Phenyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 3274) beim Erhitzen des festen $\alpha.\alpha'$-Dibrom-adipinsäure-diäthylesters (Bd. II, S. 654) mit Äthylanilin (LE SUEUR, *Soc.* **95**, 276, 278). — Prismen (aus Alkohol). F: 88—90°. Kp_{25}: 260—286°. Unlöslich in Wasser, Petroläther, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

Dianilinomaleinsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Dianilinomaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2643) und Natriummethylat bei 60°; man erhält die freie Säure durch vorsichtiges Zerlegen des Natriumsalzes mit Essigsäure (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2599). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 140° orangerot und wird einen Augenblick flüssig, sofort wieder fest; bei 175° tritt Zersetzung ein unter Bräunung. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, sehr wenig in Wasser. — Läßt sich durch Schmelzen mit Natriumamid und Kali und Oxydation der in Wasser gelösten Schmelze an der Luft in Indigo überführen. — $Na_2C_{16}H_{12}O_4N_2$. Gelblichweiß. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4N_2$. Weißer Niederschlag. Nicht explosiv. Wird am Licht dunkelbraun.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CO_2\cdot CH_3):C(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibrom- oder Dichlor-maleinsäure-dimethylester und Anilin bei 100° (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2598). — Gelbliche Prismen. Schmilzt bei 172° zu einer hellroten Flüssigkeit. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich in heißem Alkohol, schwer in Äther. — Läßt sich durch Schmelzen mit KOH und Oxydation der gelösten Schmelze an der Luft in Indigo überführen. Auch beim Schmelzen mit Natriumamid entsteht Indigo.

α-Phenylimino-γ-anilino-n-valeriansäure (?) $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (?). Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **146**, 1400. — *B.* Neben Brenztraubensäure-anil (S. 516) beim Vermischen der Lösungen von Brenztraubensäure und Anilin in wasserfreiem Äther (S., *A. ch.* [7] **9**, 453, 468; vgl. BÖTTINGER, *A.* **188**, 336; **265**, 254; *B.* **17**, 996). Neben 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3258) bei 24-stdg. Stehen von 1 Tl. Brenztraubensäureanil mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure (B., *A.* **265**, 254). — Nadeln (aus Chloroform). F: 194—195°; destilliert, in kleinen Mengen erhitzt, unzersetzt; löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol (B., *B.* **17**, 997). Unlöslich in Natronlauge (B., *A.* **265**, 255). — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Säuren Anilin ab (B., *B.* **17**, 997).

β-Brom-γ-phenylimino-α-anilino-crotonsäure $C_{16}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CBr:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-Brom-α.γ-bis-phenylimino-buttersäure $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CHBr \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (S. 525).

β-Brom-γ-phenylimino-α-benzoylanilino-crotonsäure $C_{23}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CBr:C[N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5] \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Brom-α.γ-bis-phenylimino-buttersäure in überschüssigem Kali durch Schütteln mit Benzoylchlorid (SIMONIS, *B.* **34**, 515). — Hellgelbe Flocken. F: 103—105°.

α-Phenylimino-α′-anilino-bernsteinsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Siehe Dianilinomaleinsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot NH \cdot C_6H_5$ S. 561.

Kuppelungsprodukte aus Anilin und anorganischen Säuren.

a) Kuppelungsprodukte aus Anilin und HOCl, HOBr, HOI.

N-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. SLOSSON, *Am.* **29**, 291; STIEGLITZ, SL., *B.* **34**, 1613. — *B.* Man versetzt eine eiskalte, gesättigte, wäßrige Formanilidlösung mit überschüssiger Lösung von unterchloriger Säure und schüttelt heftig (SLOSSON, *B.* **28**, 3268; *Am.* **29**, 304). Man läßt in eine gesättigte Lösung von Formanilid in überschüssiger Kaliumdicarbonatlösung langsam und unter Schütteln die berechnete Menge Chlorkalklösung fließen (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1049). — Prismen (aus Chloroform-Petroläther). F: 47° (CH., O.), 44° (SL.). Sehr leicht löslich in Chloroform, CS_2 und Benzol, schwer in Petroläther (CH., O.). Kann aus Äther, Ligroin oder Essigsäure umkrystallisiert werden (SL.). — Zersetzt sich oberhalb 120° (SL.). Wird durch alkalisches H_2O_2 unter Sauerstoffentwicklung in Formanilid übergeführt (CH., O.). Wird von Ammoniak, Jodwasserstoffsäure oder heißem absol. Alkohol zu Formanilid reduziert (SL.). Beim Aufbewahren (CH., O.) oder beim Erwärmen unter Wasser auf 50° (CH., O.) oder beim Behandeln mit Salzsäure (SL.) entsteht 4-Chlor-formanilid (S. 611).

N-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. SLOSSON, *Am.* **29**, 291; STIEGLITZ, SL., *B.* **34**, 1613. — *B.* Man fügt zu einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Acetanilid eine überschüssige Lösung von freier unterchloriger Säure (SLOSSON, *B.* **28**, 3268) oder überschüssige, schwach alkalische Natriumhypochloritlösung (SL., *Am.* **29**, 299). Man gibt eine Suspension von Acetanilid in überschüssiger Kaliumdicarbonatlösung zu überschüssiger Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1050; **79**, 277). Man gibt 20 g feingepulvertes Acetanilid zu 300 ccm einer $KHCO_3$ enthaltenden, 0,3—0,4-normalen Lösung von Kaliumhypochlorit (bereitet durch Mischen von Kaliumdicarbonat- und Chlorkalk-Lösung und Abfiltrieren von Calciumcarbonat) und läßt $^1/_2$ Stunde stehen (CHA., OR., *Soc.* **79**, 278). Man behandelt Acetanilid, gelöst in Wasser unter Zusatz von Essigsäure, mit Chlorkalklösung (BENDER, *B.* **19**, 2272; JONES, ORTON, *Soc.* **95**, 1057) oder mit Natriumhypochloritlösung, erhalten aus Chlorkalklösung mit Natriumcarbonat (ARMSTRONG, *Soc.* **77**, 1047). — Nädelchen (aus sehr verd. Essigsäure); rechtwinklige Platten (aus Chloroform-Petroläther). F: 91° (BE.; SL.). Kaum löslich in kaltem Wasser (BE.). — Färbt sich bei 172° dunkel und geht explosionsartig in 4-Chlor-acetanilid über [1]) (BE.). N-Chlor-acetanilid bleibt im Dunkeln unverändert (ARMSTRONG, *Soc.* **77**, 1050), wird aber bei Zutritt des Lichts in 4-Chlor-acetanilid verwandelt (BLANKSMA, *R.* **21**, 367, 368). Wird von siedendem Wasser nicht angegriffen, gibt aber bei längerem Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 100° gleichfalls 4-Chlor-acetanilid (BE.). Mit konz. Salzsäure in der Kälte oder beim Erwärmen mit absol. Alkohol wird N-Chlor-acetanilid ebenfalls in 4-Chlor-acetanilid umgelagert (BE.). Bei der Einw. von verd. Essigsäure auf N-Chlor-acetanilid entsteht hauptsächlich 4-Chlor-acetanilid neben einer kleinen Menge 2-Chlor-acetanilid (CHA., OR., *Soc.* **75**, 1051; **77**, 797). Bei der Umlagerung in Eisessiglösung in Gegenwart von einem Tropfen

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] BRADFIELD, *Soc.* **1928**, 351.

konz. Salzsäure entsteht ein Gemisch von fast gleichen Teilen 4-Chlor-acetanilid und 2-Chlor-acetanilid (JONES, ORTON). Geschwindigkeit der Umlagerung von N-Chlor-acetanilid in 4-Chlor-acetanilid unter verschiedenen Bedingungen: BLANKSMA, *R.* **21**, 369; **22**, 290; ACREE, JOHNSON, *Am.* **37**, 410; **38**, 265, 274. N-Chlor-acetanilid gibt mit Bromwasserstoffsäure 4-Brom-acetanilid (ACREE, JOHNSON, *Am.* **37**, 410). Zur Geschwindigkeit dieser Reaktion vgl. AC., JOHN., *Am.* **38**, 276. N-Chlor-acetanilid macht aus saurer KI-Lösung Jod frei unter Rückbildung von Acetanilid (CHA., OR., *Soc.* **75**, 1047, 1051). Bei Einw. von Kalilauge oder Natronlauge entsteht Acetanilid (BE.; SL.), desgl. bei Einw. von Natriummethylatlösung (SL.). Auch bei der Einw. von Cyankalium (CH., O., *Soc.* **75**, 1047) oder von Zinkalkylen (STIEGLITZ, SL., *B.* **34**, 1614) wird Acetanilid zurückgebildet. Beim Erwärmen mit 4-Nitro-anilin entstehen unter heftigem Aufwallen Acetanilid und 2-Chlor-4-nitro-anilin (BE.; vgl. auch CH., O., *Soc.* **75**, 1047).

N-Chlor-propionanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionanilid in alkoh. Lösung beim Versetzen mit überschüssiger, Natriumdicarbonat enthaltender Natriumhypochloritlösung bei 0° (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 639). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 77°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Petroläther. — Bei schnellem Erhitzen auf 180—190° oder beim Erwärmen mit Wasser, ferner bei Einw. von wenig HCl auf die Lösungen entsteht ein Gemisch von 90% 4-Chlor-propionanilid und 10% 2-Chlor-propionanilid.

N-Chlor-benzanilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln einer gesättigten alkoholischen Lösung von Benzanilid in überschüssiger HOCl-Lösung (SLOSSON, *B.* **28**, 3269). Aus Benzanilid und stark verd. Kaliumhypochloritlösung bei Gegenwart von Kaliumdicarbonat; man läßt das Reaktionsgemisch einige Tage stehen (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1053; **78**, 279). Man löst 2 g Benzanilid und 10 g Borsäure in 200 ccm Alkohol und versetzt unter Kühlung mit 10 ccm Natriumhypochloritlösung, die im Kubikzentimeter 0,07 g oder mehr aktives Chlor enthält (SLOSSON, *Am.* **28**, 305). — Nadeln (aus Ligroin), Platten (aus Chloroform-Petroläther). F: 77° (CH., O., *Soc.* **75**, 1053), 78—80° (SL., *B.* **28**, 3269), 81,5—82° (SL., *Am.* **29**, 305). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (SL., *B.* **28**, 3269; *Am.* **28**, 305). — Geht beim Erhitzen über 160° sowie beim Kochen mit Wasser in Benzoesäure-[4-chlor-anilid] über (CH., O., *Soc.* **75**, 1053; SL., *Am.* **28**, 305). Wird durch NaOH in Benzanilid zurückgeführt (SL., *Am.* **29**, 305).

N.N'-Dichlor-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot NCl)_2CO$. *B.* Man fügt die siedende alkoholische Lösung von N.N'-Diphenyl-harnstoff zu einem großen Überschuß $KHCO_3$-haltiger Kaliumhypochloritlösung, rührt $^1/_2$ Stde. und zieht das Produkt mit Chloroform aus (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 1074). — Prismen (aus Chloroform-Petroläther-Gemisch). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 101—102° und verpufft bald darauf. Mäßig löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff.

N-Brom-formanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_5 \cdot NBr \cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. SLOSSON, *Am.* **28**, 291; STIEGLITZ, SL., *B.* **34**, 1613. — *B.* Eine wäßrige, 1%ige Formanilidlösung wird mit Borsäure gesättigt und bei 0° mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumhypobromitlösung versetzt (SL., *B.* **28**, 3268; *Am.* **29**, 304); als Nebenprodukt entsteht 4-Brom-formanilid (SL., *B.* **28**, 3268). Durch Versetzen einer gesättigten, auf 0° abgekühlten Formanilidlösung mit etwas überschüssiger Unterbromigsäurelösung bei Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3579). — Blaßgelbe Nadeln (aus Ligroin oder Äther). F: 79—80° (SL., *Am.* **28**, 304), 88—89° (geringe Zers.) (CH., O.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Ligroin (SL., *B.* **28**, 3268). — Geht innerhalb 24 Stdn. in 4-Brom-formanilid über (CH., O.). Auch beim Erhitzen von N-Brom-formanilid für sich (SL., *Am.* **28**, 305) oder unter Wasser (CH., O.) entsteht 4-Brom-formanilid. Der Übergang in 4-Brom-formanilid findet auch unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien statt (SL., *Am.* **28**, 305).

N-Brom-acetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_5 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. SLOSSON, *Am.* **28**, 291; STIEGLITZ, SL., *B.* **34**, 1613. — *B.* Entsteht neben etwas 4-Brom-acetanilid durch Einw. überschüssiger alkalischer Kaliumhypobromitlösung auf eine gesättigte wäßrige, Borax oder Borsäure enthaltende Acetanilidlösung bei 0° (SL., *B.* **28**, 3266; *Am.* **28**, 303). Durch Einw. überschüssiger unterbromiger Säure auf eine auf 0° gekühlte Lösung von Acetanilid in Gegenwart von $KHCO_3$ (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3577). — Schwefelgelbe Platten (aus Petroläther). Schmilzt bei 88° (CH., O.), 94—95° unter Umwandlung in 4-Brom-acetanilid (SL., *Am.* **28**, 303). Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Petroläther (CH., O.). — Bleibt im Dunkeln unverändert und wird erst durch Zutritt von Licht in 4-Brom-acetanilid verwandelt (BLANKSMA, *R.* **21**, 367, 368). Geht beim Aufbewahren oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Wasser, ferner durch verd. Säuren in 4-Brom-acetanilid über

(CH., O.; SL.. *B.* **28**, 3267; *Am.* **29**, 303). Geschwindigkeit der Umwandlung in 4-Brom-acetanilid in Gegenwart von verd. Salzsäure oder verd. Bromwasserstoffsäure: ACREE, JOHNSON, *Am.* **37**, 410; **38**, 265, 275. Durch Alkalien wird Acetanilid regeneriert (SL., *Am.* **29**, 303).

N-Brom-propionanilid $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Propionanilid in Chloroform mit überschüssiger unterbromiger Säure in Gegenwart von Kaliumdicarbonat bei 0° (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 816). — Hellgelbe Pyramiden (aus Petroläther). F: 88°. — Geht an feuchter Luft, beim längeren Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim raschen Erhitzen auf 125°, ferner beim Erhitzen in Wasser, bei der Einw. von HCl oder HBr auf die Chloroform-Lösung in 4-Brom-propionanilid über.

N-Brom-benzanilid $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot NBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt eine alkoholische Benzanilidlösung in eine stark überschüssige $KHCO_3$-haltige Unterbromigsäure-Lösung bei höchstens 0° einfließen (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3580). — Gelbliche Plättchen oder kurze Prismen. F: 99°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther und Essigsäure. — Geht in Lösung schon in der Kälte rasch in 4-Brom-benzanilid über.

N-Jod-formanilid $C_7H_6ONI = C_6H_5\cdot NI\cdot CHO$. *B.* Entsteht beim Übergießen von Formanilidsilber, verteilt in trocknem Chloroform, mit einer Lösung von Jod in Chloroform (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* **12**, 499). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther oder Chloroform). — Wird schon durch Feuchtigkeit zersetzt. Geht beim Erhitzen auf 115° oder beim kurzen Erwärmen mit Ameisensäure in 4-Jod-formanilid über.

b) Kuppelungsprodukte aus Anilin und schwefliger Säure.

Entsprechend dem diesem Handbuch zugrunde liegenden System werden hierunter auch die Anilide acyclischer und isocyclischer Sulfonsäuren behandelt; vgl. Bd. I, S. 23, 24. Diese Anilide werden stufenweise entstanden gedacht, erst durch Anhydrosynthese von Anilin mit $HO\cdot SO_2H$, wobei man zu $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2H$ gelangt, dann durch Anhydrosynthese dieses Schwefligsäureanilids mit Oxyverbindungen $R\cdot OH$, was zu den Aniliden $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot R$ führt. Infolgedessen erscheinen die Sulfonsäureanilide hier nicht durchweg in derselben Ordnung, wie die entsprechenden, in Bd. IV und Bd. XI aufgeführten Sulfonsäuren. Die Auffindung einer bestimmten Verbindung wird durch folgende Übersicht erleichtert.

Verbindungen vom Typus	Seite
$C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot R^I$	564
$C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot R^{II}\cdot OH$, $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot R^{II}\cdot SH$ usw.	569
$C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot R^{III}(OH)_2$	570
$C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_8H_{12}<\begin{smallmatrix}CO\\ \vert\\ CH_2\end{smallmatrix}$, $C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$	570
$C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot R^{II}\cdot CO_2H$	571
$(C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2R^{II}$, $(C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_3R^{III}$	572
$(C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2R^{III}\cdot OH$	574
$(C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4)_2CO$	574
$(C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2R^{III}\cdot CO_2H$	574
$C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$	574
$C_6H_5\cdot N(Alk)\cdot SO_2\cdot R$, $(C_6H_5)_2N\cdot SO_2\cdot R$	574
$C_6H_5\cdot N(Ac)\cdot SO_2\cdot R$	576
$C_6H_5\cdot N(Halg)\cdot SO_2\cdot R$	578
$C_6H_5\cdot N:SO$	578
$C_6H_5\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)_2$	578

Verbindungen aus Anilin, einer Oxo-Verbindung und schwefliger Säure vom Typus $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(R)\cdot SO_3H$ s. bei den Kuppelungsprodukten aus Anilin und der betreffenden Oxo-Verbindung $R\cdot CHO$, S. 184ff.

Phenylthionamidsäure $C_6H_7O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_3H$. Als solche ist vielleicht die Verbindung $C_6H_7N + SO_3$ (S. 117) aufzufassen.

Methansulfonsäure-anilid $C_7H_9O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid (Bd. IV, S. 5) und Anilin (MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 282). — Blätter (aus Alkohol). Rhombisch (?) (ZIRKEL, *J. pr.* [2] **30**, 282 Anm.). F: 99° (DUGUET, *R.* **21**, 76). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (MC GO.).

Äthansulfonsäure-anilid $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthansulfonsäure-chlorid (Bd. IV, S. 6) und Anilin in Benzol-Lösung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3481).

— Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 55° (AU., RU.), 58° (DUGUET, *R.* **21**, 77). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (AU., RU.).

Propan-α-sulfonsäure-anilid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propan-α-sulfonsäure-chlorid (Bd. IV, S. 8) und Anilin (DUGUET, *R.* **21**, 79). — Öl. F: —10°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Propan-β-sulfonsäure-anilid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Propan-β-sulfonsäure-chlorid (Bd. IV, S. 8) und Anilin (D., *R.* **25**, 216). — Blättchen. F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Butan-α-sulfonsäure-anilid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butan-α-sulfonsäure-chlorid (Bd. IV, S. 8) und Anilin (D., *R.* **25**, 217). — Öl, das bei ca. —35° fest wird.

β-Methyl-propan-α-sulfonsäure-anilid, Isobutan-α-sulfonsäure-anilid $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Methyl-propan-α-sulfonsäure-chlorid (Bd. IV, S. 8) und Anilin (D., *R.* **21**, 81). — Nadeln (aus Wasser). F: 38—38,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, sehr wenig in siedendem Wasser.

Isopentansulfonsäure-anilid $C_{11}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isopentansulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 9) und Anilin (D., *R.* **21**, 82). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 42°.

Äthylensulfonsäure-anilid $C_8H_9O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH:CH_2$. Zur Konstitution vgl. AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3470. — *B.* Aus β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 7) und Anilin in Äther oder Benzol, neben anderen Produkten (LEYMANN, *B.* **16**, 871; AU., RU., *B.* **34**, 3471). Bei Einw. von 4 Mol.-Gew. Anilin auf Äthan-α.β-bis-sulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 11) in Äther, neben β-Anilino-äthan-sulfonsäure-anilid (KOHLER, *Am.* **19**, 746). Aus Äthan-α.β-bis-sulfonsäurechlorid und 3 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (AU., RU., *B.* **34**, 3476). — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 68° (AU., RU.), 69° (LEY.; KOH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in Wasser (AU., RU.). — Addiert Wasserstoff nicht (AU., RU.). Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert (LEY.). Einw. von Brom: AU., KOBURGER, *B.* **39**, 3628. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Anilin und Isäthionsäure (Bd. IV, S. 13) (AU., RU.). Durch Kochen mit Methyljodid und alkoh. Natriumäthylat entsteht Äthylensulfonsäure-methylanilid (S. 574) (AU., RU.).

Propylen-β-sulfonsäure-anilid $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C(CH_3):CH_2$ [1]. *B.* Aus Propan-α.β-disulfonsäure-dichlorid (Bd. IV, S. 12) und Anilin in Benzol-Lösung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Wasser.

Cyclopentansulfonsäure-anilid $C_{11}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_5H_9$. *B.* Aus Cyclopentansulfochlorid (Bd. XI, S. 23) in Äther mit Anilin (BORSCHE, LANGE, *B.* **40**, 2222). — Derbe Kryställchen (aus Benzol + Ligroin), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89,5—90,5°.

Cyclohexansulfonsäure-anilid $C_{12}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexansulfochlorid (Bd. XI, S. 23) und Anilin in absol. Alkohol (B., L., *B.* **39**, 2768). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°.

„α-Chlorcamphensulfonsäure"-anilid $C_{16}H_{20}O_2NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}Cl$. *B.* Aus „α-Chlorcamphensulfochlorid" (Bd. XI, S. 24) und Anilin (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **99**, 1557). — Tafeln (aus Methylalkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 234° unter Bräunung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser.

„β-Chlorcamphensulfonsäure"-anilid $C_{16}H_{20}O_2NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}Cl$. *B.* Aus „β-Chlorcamphensulfochlorid" (Bd. XI, S. 25) und Anilin (L., KI., *Soc.* **99**, 1562). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 103—105°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Benzolsulfonsäure-anilid, Benzolsulfanilid $C_{12}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Anilin (BIFFI, *A.* **91**. 107; ASCHER, V. MEYER, *B.* **4**, 326). — Tetragonale (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 368; *Z. Kr.* **30**, 191) Prismen (aus Alkohol). F: 110° (BI.; OTTO, *J. pr.* [2] **47**, 367), 105° (GERICKE, *A.* **100**, 217), 102° (WALLACH, *A.* **214**, 221), 108½—109° (GINZBERG, *B.* **36**, 2706). Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Wasser (A., V. M.; O.). — Beim Erhitzen von Benzolsulfanilid mit PCl_5

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienenen Abhandlung von SCHROETER, *B.* **61**, 1619.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

entsteht Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] (WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 425; RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 373). Beim Schütteln einer Lösung des Benzolsulfanilids in Chloroform mit einer gekühlten wäßrigen, überschüssiges $KHCO_3$ enthaltenden Lösung von unterchloriger Säure entsteht N-Chlor-benzolsulfanilid (S. 578) (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1183). Durch Auflösen von Benzolsulfanilid in kalter wäßriger NaOCl-Lösung, Stehenlassen und Ansäuern mit Essigsäure wird Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] (S. 602) und wenig Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] erhalten (R., TH., Co., *Soc.* **85**, 372). Gibt bei der Chlorierung mit überschüssigem Chlorkalk in Eisessiglösung N-Chlor-[benzolsulfonsäure-(2.4-dichlor-anilid)] (S. 624) (CH., *Soc.* **85**, **1183**, 1185). Wird durch mehrtägiges Stehen in konz. Schwefelsäure in Benzolsulfonsäure und Sulfanilsäure gespalten (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 158).

x.x.x-Trinitro-benzolsulfanilid $C_{12}H_8O_8N_4S$. *B.* Beim Behandeln von Benzolsulfanilid mit rauchender Salpetersäure (MICHLER, BLATTNER, *B.* **12**, 1167). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlor-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 55) und Anilin (WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 426). — Nadeln. F: 104°.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{10}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. Aus p-Brom-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 57) und Anilin (NOELTING, *B.* **9**, 597). — Silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 119°.

2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_9O_2NBr_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. Tritt in einer stabilen und einer metastabilen Form auf. Die stabile krystallisiert aus anilinhaltigem Aceton monoklin prismatisch und schmilzt bei 143°, die metastabile aus Aceton monoklin prismatisch und schmilzt bei 143° (?), wahrscheinlich niedriger (COLGATE, RODD, *Chem. N.* **100**, 222; *Soc.* **97**, 1598; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 47, 76).

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{10}O_2NIS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus p-Jod-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 65) und Anilin in Gegenwart von Natronlauge auf dem Wasserbade (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 58). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in warmem Alkohol, warmem Äther und warmem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

2.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_8O_2NI_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2I_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 67) und Anilin (BOYLE, *Soc.* **95**, 1716). — Nadelartige Krystalle (aus Alkohol). F: 194—196°.

3.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_8O_2NI_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2I_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 67) und Anilin (B., *Soc.* **95**, 1713). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{10}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 69) und Anilin (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1187). — Blaßgelbe Platten (aus Alkohol). F: 126°.

o-Toluolsulfonsäure-anilid, o-Toluolsulfanilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 86) und Anilin (REMSEN, KOHLER, *Am.* **17**, 343), in äther. Lösung (TROEGER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **51**, 437). — Tafelartige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 136° (MÜLLER, WIESINGER, *B.* **12**, 1348; RE., KO.; TR., U.). Leicht löslich in kaltem Alkohol (RE., KO.). — Bei längerem Erwärmen mit $KMnO_4$ in sauer erhaltener Lösung entsteht o-Toluolsulfamid (Bd. XI, S. 86) (TR., U.).

4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 88) und Anilin (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 762). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (POPE, *Z. Kr.* **31**, 132; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 82). F: 144° (W., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, sehr schwer in Petroläther.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 92) und Anilin (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2293). — Rhomben (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Eisessig, heißem Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther. — Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 150—160° das 4-Nitro-stilben-sulfonsäure-(2)-anilid (S. 569).

m-Toluolsulfonsäure-anilid, m-Toluolsulfanilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 94) und Anilin (GRIFFIN, *Am.* **19**, 198). — Prismen (aus Alkohol). F: 96°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid (Bd. XI, S. 95) und Anilin (WYNNE, BRUCE,

Soc. **73**, 760). — Monokline (POPE, *Soc.* **73**, 761) Prismen (aus Alkohol). F: 188° (W., B.). Fast unlöslich in Petroläther.

6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid (Bd. XI, S. 95) und Anilin (W., B., *Soc.* **73**, 765). — Trikline (POPE, *Soc.* **73**, 765) Prismen (aus Alkohol). F: 92° (W., B.).

p-Toluolsulfonsäure-anilid, p-Toluolsulfanilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anilin und p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) (OTTO, *J. pr.* [2] **47**, 369) in Äther (TROEGER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **51**, 437; REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1048; *B.* **34**, 3000). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Benzol-Lösung). Triklin pinakoidal (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 81). F: 103° (MÜLLER, WIESINGER, *B.* **12**, 1348; REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 242). Leicht löslich in Alkohol (REM., PA.). — Bei längerer Einw. von $KMnO_4$ in sauer erhaltener Lösung entsteht p-Toluolsulfamid (T., U.). p-Toluolsulfanilid liefert bei der Chlorierung mit überschüssigem Chlorkalk in Eisessiglösung N-Chlor-[p-toluolsulfonsäure-(2.4-dichlor-anilid)] (S. 624) (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1186). Gibt beim Nitrieren mit warmer verdünnter Salpetersäure p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] (S. 726) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415); beim Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure entsteht p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-anilid] (S. 757) (REV., CR.). Verwendung des p-Toluolsulfanilids zur Herstellung celluloidartiger Massen: Höchster Farbw., D. R. P. 122272; *C.* **1901** II, 328.

2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 109) und Anilin (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 765). — Prismen (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 111) und Anilinhydrochlorid unter Zusatz von Sodalösung (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1048; *B.* **34**, 3001). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 109°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, sehr wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Wird erst beim Eindampfen mit konz. Salzsäure verseift.

Toluol-ω-sulfonsäure-anilid, „Benzylsulfonsäure"-anilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Toluol-ω-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 116) und Anilin (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3313). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103,5°.

6-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{14}H_{14}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 124) und Anilin (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3756). — Hellgelbe Rhomboeder (aus Alkohol). F: 152°.

6-Jod-m-xylol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{14}H_{14}O_2NIS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2I(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Jod-m-xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 124) und Anilin (TÖHL, BAUCH, *B.* **26**, 1106). — Nadeln. F: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{14}H_{13}O_6N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 126) in CCl_4 auf dem Wasserbade (KARSLAKE, MORGAN, *Am. Soc.* **30**, 829). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, löslich in CCl_4, unlöslich in Wasser.

4-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{14}H_{14}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(5)-chlorid (Bd. XI, S. 127) und Anilin (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3756). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 179°.

sek.-Butyl-benzol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{16}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus sek.-Butyl-benzol-eso-sulfochlorid (Bd. XI, S. 137) und Anilin (KLAGES, *B.* **39**, 2133). — Krystalle (aus Ligroin). F: 63—64°.

2-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{16}H_{18}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-cymol-eso-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 142) und Anilin (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2555). — Würfel (aus Alkohol und Ligroin). F: 178°.

1-[1¹-Metho-butyl]-benzol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[1¹-Metho-butyl]-benzol-eso-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 146) und Anilin (KLAGES, *B.* **36**, 3690). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 60—61°.

1-Äthyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Bd. XI, S. 147) und Anilin (VON DER BECKE, *B.* **23**, 3194; vgl. WIDMAN, *B.* **24**, 456). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 92—93° (V. D. BE.), 110° (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1641).

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

1.2-Dimethyl-4-propyl-benzol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 213—214° (UHLHORN, *B.* **23**, 2350).

1.4-Dimethyl-2-propyl-benzol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 215—216° (U., *B.* **23**, 2350).

1.5-Dimethyl-2-propyl-benzol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 180—182° (U., *B.* **23**, 2350).

{α-[1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]}-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt α-[1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure] (Bd. XI, S. 148) mit PCl_3 und PCl_5 und erwärmt das entstandene Chlorid mit Anilin und Alkohol (KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2311). — Prismen (aus Alkohol). F: 186—187°.

{β-[1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]}-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man verwandelt β-[1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure] (Bd. XI, S. 148) in ihr Bariumsalz, stellt aus diesem mit PCl_5 das Chlorid her und behandelt dieses mit Anilin (K., S., *B.* **39**, 2311). — Tafeln. F: 135—136°.

1.5-Dimethyl-2-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 207° (UHLHORN, *B.* **23**, 2351).

1.3.5-Trimethyl-2-äthyl-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{17}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol + Ligroin). F: 123—124° (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1644).

1-Propyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 3)-anilid, {α-[1-Propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure]}-anilid $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz der α-[1-Propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure] (Bd. XI, S. 150) mit PCl_5 und behandelt das entstandene Chlorid mit Anilin bei gelinder Wärme (FILETI, *G.* **21** I, 20). — Warzen (aus Benzol durch Petroläther). F: 107° bis 109°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, CS_2, unlöslich in Wasser und Petroläther.

1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 4)-anilid $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Man führt die entsprechende Sulfonsäure (Bd. XI, S. 150) in ihr Sulfochlorid über und behandelt dieses mit Anilin (NOELTING, *B.* **25**, 791; BAUR, *B.* **27**, 1608). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143,5—144,5° (N.), 143—144° (B.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (N.).

1.2.4-Triäthyl-benzol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfochlorid (Bd. XI, S. 150) und Anilin in Alkohol (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 400). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 108°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich.

1.3.5-Triäthyl-benzol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfochlorid (Bd. XI, S. 151) und Anilin (K., *J. pr.* [2] **65**, 397). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128°.

1-Methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure-anilid $C_{19}H_{25}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäurechlorid (Bd. XI, S. 151) und Anilin (KLAGES, *B.* **40**, 2370). — Tafeln (aus Alkohol). F: 138°.

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{16}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Aus Tetrahydronaphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid (Bd. XI, S. 154) und Anilin in Äther (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 758). — Durchsichtige Nadeln (aus Petroläther) oder Prismen (aus Methylalkohol). F: 144—145°. Schwer löslich in Petroläther, leichter in Methylalkohol.

1-Methyl-4-cyclohexyl-benzol-sulfonsäure-(x)-anilid $C_{19}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Anilin und dem 1-Methyl-4-cyclohexyl-benzol-sulfonsäure-(x)-chlorid, das man aus dem p-Tolylcyclohexan (Bd. V, S. 505) durch Sulfurieren und Behandlung des Natriumsalzes der Sulfonsäure mit PCl_5 erhält (KURSSANOW, Ж. **38**, 1306, 1310; *C.* **1907** I, 1745). — Prismen (aus Alkohol). F: 186,5—187,5°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform; fast unlöslich in Petroläther.

α-Naphthalinsulfonsäure-anilid, α-Naphthalinsulfanilid $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf α-Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 157) (CARLESON, *Bl.* [2] **27**, 360). — Nadeln. F: 112°.

8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{16}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. *B.* Aus 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 169) und Anilin (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 244). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 173°.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

β - **Naphthalinsulfonsäure - anilid**, β - **Naphthalinsulfanilid** $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 173) und Anilin (CARLESON, *Bl.* [2] **27**, 360). — Nadeln. F: 132°.

8 - Nitro - naphthalin - sulfonsäure - (2) - anilid $C_{16}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2$. *B.* Aus Anilin und 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 187) (ERDMANN, SÜVERN, *A.* **275**, 252). — Blättchen (aus Alkohol). F: 172—173°.

5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{11}O_4N_2ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 188) mit Anilin (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 92). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 151°.

[2-Phenyl-cymol]-sulfonsäure-(x)-anilid $C_{22}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{16}H_{17}$. *B.* Aus [2-Phenyl-cymol]-sulfonsäure-(x)-chlorid (Bd. XI, S. 193) und Anilin (KLAGES, *B.* **40**, 2372). — Tafeln (aus Alkohol). F: 209°.

[2-Benzyl-cymol]-sulfonsäure-(x)-anilid $C_{23}H_{25}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{17}H_{19}$. *B.* Aus [2-Benzyl-cymol]-sulfonsäure-(x)-chlorid (Bd. XI, S. 193) und Anilin (KLAGES, *B.* **40**, 2373). — Krystalle. F: 88—103°.

4-Nitro-stilben-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{20}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid (S. 566) und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 150—160° (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2293). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 206°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol.

Anthracen-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus dem Anthracen-β-sulfochlorid (Bd. XI, S. 195) und Anilin in Toluol bei 150° (HEFFTER, *B.* **28**, 2259). — Krystallblättchen. F: 201°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Phenol, kaum löslich in Äther und Benzol.

Phenanthren-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus Phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid (Bd. XI, S. 196) und der dreifachen Menge Anilin beim Erhitzen bis zum Sieden des Anilins (WERNER, *A.* **321**, 268). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 161°.

Phenanthren-sulfonsäure-(9)-anilid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{14}H_9$. *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung (W., *A.* **321**, 272). — Säulenförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165°.

Anilide der acyclischen und isocyclischen Polysulfonsäuren s. S. 572 ff.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-anilid, o-Anisolsulfonsäure-anilid $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 161° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1154).

1 - Äthoxy - benzol - sulfonsäure - (2) - anilid, o - Phenetolsulfonsäure - anilid $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Phenetolsulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 235) und Anilin (G., *B.* **32**, 1154). — Tafeln (aus Alkohol). F: 158°.

1 - Äthoxy - benzol - sulfonsäure - (3) - anilid, m - Phenetolsulfonsäure - anilid $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Bd. XI, S. 239) und Anilin (LAGAI, *B.* **25**, 1836). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

Diphenylsulfon-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{18}H_{15}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Bd. XI, S. 240) und Anilin (OTTO, *B.* **19**, 2420). — Warzen. F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser.

Diphenylsulfon - disulfonsäure - (3.3') - dianilid $C_{24}H_{20}O_6N_2S_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Aus Diphenylsulfon-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid (Bd. XI, S. 241) und Anilin (OTTO, RÖSSING, *B.* **19**, 3127). — Blättchen. F: 212°.

1 - Methoxy - benzol - sulfonsäure - (4) - anilid, p - Anisolsulfonsäure - anilid $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1155).

1 - Äthoxy - benzol - sulfonsäure - (4) - anilid, p - Phenetolsulfonsäure - anilid $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Bd. XI, S. 243) und Anilin (LAGAI, *B.* **25**, 1838). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84°.

2.6 - Dibrom - phenol - sulfonsäure - (4) - anilid $C_{12}H_9O_3NBr_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 245) oder aus polymerer Anhydro-[2.6-dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)] (Bd. XI, S. 245) und Anilin (ZINCKE,

BRUNE, *B.* **41**, 905). — Zu Rosetten vereinigte Blättchen (aus Benzol). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Äther. Eisessig, schwerer in Benzol, wenig löslich in Benzin.

2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{12}H_9O_7N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4)-anilid (Syst. No. 1923) beim Kochen mit verd. Natronlauge (ULLMANN, *A.* **366**, 108). — Bronzeglänzende gelbe Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in heißem Wasser.

Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-dianilid $C_{24}H_{20}O_4N_2S_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Aus Diphenylsulfid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid (Bd. XI, S. 248) und Anilin (BOURGEOIS, PETERMANN, *R.* **22**, 360). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 212,5°.

Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4')-dianilid $C_{24}H_{20}O_4N_2S_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4)_2S_2$. *B.* Aus Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid (Bd. XI, S. 248) beim Erhitzen mit Anilin (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2727). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 189—190°. Schwer löslich in Eisessig, Methylalkohol, Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

4-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{15}H_{17}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid (Bd. XI, S. 260) und Anilin (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 753). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 114°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{18}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Bd. XI, S. 273) und Anilin (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{18}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Pyramiden. F: 187° (LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206).

2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{17}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln. F: 79—80° (L.).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{18}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Kleine Prismen. F: 152—153° (L.).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)-anilid $C_{18}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Große Pyramiden. F: 153° (L.).

2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-anilid $C_{17}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Tafeln. F: 196° (L.).

2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-anilid $C_{18}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 158° (L.).

1.2-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid, Veratrol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{14}H_{15}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (Bd. XI, S. 297) und Anilin (GASPARI, *G.* **26** II, 235). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 130,5° bis 131,5°. Löslich in Alkohol, Äther und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. schwer löslich in Wasser.

Methandisulfonsäure-dianilid, Methionsäure-dianilid $C_{13}H_{14}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Aus Methionsäure-dichlorid (Bd. I, S. 579) und Anilin in Benzol oder Chloroform (SCHROETER, HERZBERG, *B.* **36**, 3392; BAYER & Co., D. R. P. 171935; *C.* **1906** II, 572). — Kryställchen. F: 192—193° (SCH., H.), 192° (B. & Co.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (SCH., H.; B. & Co.); löst sich in verd. Alkalien und ist aus diesen Lösungen durch Säuren fällbar (B. & Co.). — Wird durch längeres Kochen mit Natronlauge nicht zerlegt; läßt sich mit 15%iger Salzsäure bei 170—200° quantitativ verseifen (SCH., H.). — Das Natriumsalz krystallisiert gut (SCH., H.). — $BaC_{13}H_{12}O_4N_2S_2 + 3H_2O$ (SCH., H.).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-anilid[1] $C_{16}H_{21}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CH_2}$. *B.* Aus gleichen Teilen [d-Campher]-β-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 316) und Anilin beim mehrstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade (REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 125). Durch Reduktion von α-Chlor-[d-campher]-β-sulfonsäure-anilid (S. 571) mit Zinkstaub und Essigsäure (LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1050) oder bei der Reduktion von α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-anilid (S. 571) (ARMSTRONG, L., *Soc.* **61**, 1449). — Prismen (aus Alkohol). F: 119° (R.; A., L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (R.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1345. $[\alpha]_D^{17}$: +67,3° (in Chloroform; c = 10) (A., L.).

---

[1]) Bezifferung von „Campher" in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

α-Chlor-[d-campher]-β-sulfonsäure-anilid $C_{16}H_{20}O_3NClS$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13}\langle^{CO}_{CHCl}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 97°; in alkoh. Lösung rechtsdrehend (LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1050). — Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure [d-Campher]-β-sulfonsäure-anilid (L., M.).

α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-anilid $C_{16}H_{20}O_3NBrS$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13}\langle^{CO}_{CHBr}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 106°; sehr leicht löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{1}$: ÷177° (in Chloroform; c = 4,2) (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1452).

Benzophenon-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 327) und Anilin beim kurzen Erhitzen (REMSEN, SAUNDERS, *Am.* **17**, 359). — Nadeln und Blätter (aus Alkohol). F: 143—145°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{20}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 339) und Anilin in Toluol bei 180° (MAC HOUL, *B.* **18**, 692). — Braune Prismen. F: 193°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Dichloroxymethansulfonsäure-anilid $C_7H_7O_3NCl_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot OH$. *B.* Aus dem durch Einw. von PCl_5 auf dichloroxymethansulfinsaures Kalium dargestellten, nicht rein erhaltenen Chlorid der Dichloroxymethansulfonsäure (s. im Artikel Dichloroxymethansulfinsäure, Bd. III, S. 17) und Anilin (MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 289). — Krystalle (aus Benzol). Wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Benzol, leicht in Alkohol.

Benzoesäure-o-sulfanilid, o-Sulfanilid-benzoesäure $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 20 g $KMnO_4$ in eine Lösung von 5 g o-Toluolsulfonsäure-anilid (S. 566) und 2 g KOH in 1 l Wasser auf dem Wasserbade (REMSEN, KOHLER, *Am.* **17**, 345). Bei 1-stdg. Kochen von N-Phenyl-saccharin (Syst. No. 4277) mit verd. Natronlauge (REMSEN, COATES, *Am.* **17**, 321; R., K., *Am.* **17**, 337). — Krystalle (aus Wasser). F: 156°; schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leicht in heißem Wasser (R., K.). — $Ba(C_{13}H_{10}O_4NS)_2$. Nädelchen (R., K.). — Anilinsalz $C_{13}H_{11}O_4NS + C_6H_7N$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (R., K.).

o-Sulfo-benzoesäure-anilid $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ s. S. 542.

Symm. Benzoesäure-o-sulfonsäure-dianilid, symm. o-Sulfo-benzoesäure-dianilid $C_{19}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf das Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79° (Bd. XI, S. 373) in viel kaltem Wasser (REMSEN, COATES, *Am.* **17**, 317; R., KOHLER, *Am.* **17**, 339, 347; R., MC KEE, *Am.* **18**, 804), neben N-Phenyl-saccharin (Syst. No. 4277) (R., HOLMES, *Am.* **30**, 275). Bei der Einw. von Anilin auf das Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40° (Bd. XI, S. 375) in viel Wasser unter Kühlung, neben asymm. o-Sulfo-benzoesäure-dianilid $C_6H_4\langle^{C(NH \cdot C_6H_5)_2}_{SO_2}\rangle O$ (Syst. No. 2742) (R., H.). Aus den beiden Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichloriden und Anilin in Äther, neben N-Phenyl-saccharin und asymm. o-Sulfo-benzoesäure-dianilid (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1659, 1671; R., H.). Beim Kochen von N-Phenyl-saccharin mit Anilin (R., Ko.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195° (R., Mc K.), 196°; löslich in Alkohol, Äther und in verd. Alkalien (R., C.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Anilin und Benzoesäure-o-sulfonsäure (R., Ko.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht das Monoanilinsalz der Benzoesäure-o-sulfonsäure neben salzsaurem Anilin (R., Ko.). Beim Erhitzen mit P_2O_5 oder mit $POCl_3$ wird die Verbindung $C_6H_4\langle^{C:N \cdot C_6H_5}_{SO_2}\rangle N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4277) gebildet (R., HUNTER, *Am.* **18**, 811, 812).

Asymm. o-Sulfo-benzoesäure-dianilid $C_{19}H_{16}O_3N_2S = C_6H_4\langle^{C(NH \cdot C_6H_5)_2}_{SO_2}\rangle O$ s. Syst. No. 2742.

Benzonitril-o-sulfanilid, o-Cyan-benzolsulfonsäure-anilid $C_{13}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus o-Cyan-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 376) mit der berechneten Menge Anilin (JESURUN, *B.* **26**, 2292). — Prismen (aus Benzol). F: 150—152°. 1 Tl. löst sich in 3333 Tln. Wasser von 17,5°, in 2700 Tln. Wasser von 100°, in 55 Tln. absol. Alkohol von 17,5°, in 7 Tln. absol. Alkohol von 78°; leicht löslich in Benzol.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dianilid, 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure-dianilid $C_{19}H_{15}O_3N_2BrS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf die beiden Dichloride der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 379) (BLANCHARD, *Am.* **30**, 494). — Nadeln. Schmilzt bei 238—239° (bei schnellem Erhitzen). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, sehr wenig in Alkohol.

Asymmetrisches Dianilid der 4-Brom-2-sulfo-benzoesäure $C_{19}H_{15}O_3N_2BrS = C_6H_3Br<\begin{matrix}C(NH\cdot C_6H_5)_2\\SO_2\end{matrix}>O$ s. Syst. No. 2742.

4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dianilid, 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-dianilid $C_{19}H_{15}O_5N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem bei 94° bis 95° schmelzenden Dichlorid der 4-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 382) mit überschüssigem Anilin in Chloroform-Lösung beim Erhitzen (HENDERSON, *Am.* **25**, 19). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222°. Löslich in Chloroform, Äther und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Löslich in verd. Alkali und daraus mit Säuren fällbar.

Asymmetrisches Dianilid der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure $C_{19}H_{15}O_5N_3S = O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NH\cdot C_6H_5)_2\\SO_2\end{matrix}>O$ s. Syst. No. 2742.

4-Nitro-benzonitril-sulfonsäure-(2)-anilid, 4-Nitro-1-cyan-benzol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{13}H_9O_4N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-benzonitril-sulfochlorid-(2) (Bd. XI, S. 383) in Chloroform mit Anilin in Wasser (REMSEN, GRAY, *Am.* **18**, 511). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°.

Benzoesäure-m-sulfonsäure-dianilid, m-Sulfo-benzoesäure-dianilid $C_{19}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-m-sulfonsäure-dichlorid (Bd. XI, S. 386) und Anilin beim Vermischen (LIMPRICHT, v. USLAR, *A.* **102**, 258). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

4-Chlor-benzoesäure-sulfonsäure-(3)-dianilid, 4-Chlor-3-sulfo-benzoesäure-dianilid $C_{19}H_{15}O_3N_2ClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoesäure-sulfonsäure-(3)-dichlorid (Bd. XI, S. 387) mit Anilin (ULLMANN, *Am.* **16**, 543). — Nadeln. F: 219—220°.

Benzoesäure-p-sulfanilid, p-Sulfanilid-benzoesäure $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von p-Cyan-benzolsulfonsäure-anilid (s. u.) mit konz. Natronlauge und Fällen mit Säure (REMSEN, HARTMAN, MUCKENFUSS, *Am.* **18**, 161). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 252—253° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $KC_{13}H_{10}O_4NS + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Mäßig löslich in siedendem Wasser.

Benzonitril-p-sulfanilid, p-Cyan-benzolsulfonsäure-anilid $C_{13}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p-Cyan-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 390) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Benzol oder Chloroform (R., H., M., *Am.* **18**, 161). — Nadeln (aus Benzol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol, fast unlöslich in Äther. Löst sich unverändert in kalten Alkalien.

6-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-dianilid, 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure-dianilid[1]) $C_{20}H_{17}O_5N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-dichlorid (Bd. XI, S. 396) in Chloroform mit etwas überschüssigem Anilin (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 1059). — Gelbe Platten (aus 70%igem Alkohol). F: 244,8° (korr.). Löslich in organischen Lösungsmitteln und in wäßr. Alkali-Lösungen, unlöslich in Säuren.

Methandisulfonsäure-dianilid $C_{13}H_{14}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2CH_2$ s. S. 570.

Propan-α.γ-disulfonsäure-dianilid $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Benzol-Lösung von 1 Mol.-Gew. des (nicht näher beschriebenen) Propan-α.γ-disulfonsäure-dichlorids und 4 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3479). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkali- und Alkalicarbonat-Lösungen. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. — $Ag_2C_{15}H_{16}O_4N_2S_2$. Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

o-Benzoldisulfonsäure-dianilid, o-Benzoldisulfanilid $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_4$. Prismen. F: 241° (ARMSTRONG, NAPPER, *Chem. N.* **82**, 46).

4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.2)-dianilid $C_{18}H_{15}O_4N_2BrS_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_3Br$. Platten. F: 182° (A., N., *Chem. N.* **82**, 46).

[1]) Bezifferung von „m-Toluylsäure" in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

m-Benzoldisulfonsäure-dianilid, m-Benzoldisulfanilid $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_4$. *B.* Durch Erwärmen von m-Benzoldisulfochlorid (Bd. XI, S. 200) mit Anilin auf dem Wasserbade (TROEGER, MEINE, *B.* **35**, 1959; CHATTAWAY, *Soc.* **65**, 1187). Durch Eintragen einer warmen Benzol-Lösung des m-Benzoldisulfochlorids in ein Gemisch gleicher Teile Anilin und Benzol (AUTENRIETH, HENNINGS, *B.* **35**, 1396). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Chloroform). F: 143° (A., H.), 146—147° (T., M.), 150° (CH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und in Alkalien (A., H.).

p-Benzoldisulfonsäure-dianilid, p-Benzoldisulfanilid $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen des p-Benzoldisulfochlorids (Bd. XI, S. 203) mit Anilin (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2728). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 249° (SCHULTZ, *B.* **39**, 3347), 248° (Z., F.). Löslich in Methylalkohol und Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig (Z., F.).

Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trianilid $C_{24}H_{21}O_6N_3S_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_3C_6H_3$. *B.* Durch Erwärmen von Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid (Bd. XI, S. 227) mit Anilin (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 346). — Prismen (aus Alkohol). F: 237°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Toluol-disulfonsäure-(2.6)-dianilid $C_{19}H_{18}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (Bd. XI, S. 206) und Anilin (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 772). — Prismen (aus verd. Alkohol oder aus Benzol). F: 162°; leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol.

4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.6)-dianilid $C_{19}H_{17}O_4N_2ClS_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl \cdot CH_3$. Schuppen (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 188°; schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol (W., B., *Soc.* **73**, 771).

Toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid $C_{19}H_{18}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. Schuppen (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 153°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol (W., B., *Soc.* **73**, 739, 749).

4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid $C_{19}H_{17}O_4N_2ClS_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl \cdot CH_3$. Schuppen (aus Benzol oder Alkohol). F: 184°; schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Äther (W., B., *Soc.* **73**, 743).

2-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid $C_{19}H_{17}O_4N_2ClS_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl \cdot CH_3$. Prismen (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 183°; schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol (W., B., *Soc.* **73**, 751).

2-Brom-toluol-disulfonsäure-(3.5)-dianilid $C_{19}H_{17}O_4N_2BrS_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Br \cdot CH_3$. Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194°; schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol (W., B., *Soc.* **73**, 750).

Toluol-disulfonsäure-(2.5)-dianilid $C_{19}H_{18}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 178°; leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol, fast unlöslich in Petroläther (W., B., *Soc.* **73**, 744, 758).

4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.5)-dianilid $C_{19}H_{17}O_4N_2ClS_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl \cdot CH_3$. Schuppen (aus Alkohol), Prismen (aus Aceton). F: 245°; sehr wenig löslich in Benzol, schwer in Alkohol, leicht in Aceton (W., B., *Soc.* **73**, 744).

Toluol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid $C_{19}H_{18}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol), Nädelchen (aus Benzol), Tafeln (aus Aceton). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* **73**, 755; *Z. Kr.* **31**, 131; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 282). F: 189° (TROEGER, MEINE, *B.* **35**, 1960), 187°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 755).

6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(2.4)-dianilid $C_{19}H_{17}O_4N_2ClS_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl \cdot CH_3$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 180°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (W., B., *Soc.* **73**, 776).

Toluol-disulfonsäure-(3.4)-dianilid $C_{19}H_{18}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. Platten (aus Aceton), Prismen (aus Alkohol). F: 190°; leicht löslich in Aceton, Benzol und Äther, schwer in Alkohol, sehr wenig in Petroläther (W., B., *Soc.* **73**, 752).

6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.4)-dianilid $C_{19}H_{17}O_4N_2ClS_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_2Cl \cdot CH_3$. Prismen (aus Benzol-Petroläther oder aus Alkohol). F: 183°; schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (W., B., *Soc.* **73**, 747).

Naphthalin-disulfonsäure-(1.4)-dianilid $C_{22}H_{18}O_4N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_{10}H_6$. Blättchen. F: 179° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1156).

Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-dianilid $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid (Bd. XI, S. 219) und Anilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade (LIMPRICHT, *A.* **261**, 330). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

Diphenyl-disulfonsäure-(3.3')-dianilid $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Diphenyl-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid mit Anilin auf dem Wasserbade (SCHULTZ, KOHLHAUS, *B.* **39**, 3344). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 181,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in verd. Salzsäure.

Diphenylmethan-disulfonsäure-(4.4')-dianilid $C_{25}H_{22}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4)_2CH_2$. Krystalle. F: 178° (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 409).

Anthracen-disulfonsäure-(1.5)-dianilid $C_{26}H_{20}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_{14}H_8$. *B.* Aus Anthracen-disulfonsäure-(1.5)-dichlorid (Bd. XI, S. 224) durch Erwärmen mit Anilin (LAMPE, *B.* **42**, 1418). — F: 293°. Schwer löslich in Alkohol.

Anthracen-disulfonsäure-(1.8)-dianilid $C_{26}H_{20}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_{14}H_8$. *B.* Aus Anthracen-disulfonsäure-(1.8)-dichlorid durch Erwärmen mit Anilin (L., *B.* **42**, 1418). — F: 224°. Schwer löslich in Alkohol.

Dichloroxymethansulfonsäure-anilid $C_7H_7O_3NCl_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CCl_2\cdot OH$ s. S. 571.

2-Äthoxy-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)-dianilid $C_{24}H_{22}O_5N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_{10}H_5\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (Bd. XI, S. 288) und Anilin (LAPWORTH, *Chem. N.* **71**, 206). — Tafeln. F: 127°.

Benzophenon-disulfonsäure-(3.3')(?)-dianilid $C_{25}H_{20}O_5N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (Bd. XI, S. 328) und Anilin (LAPWORTH, *Soc.* **73**, 406). — Krystalle oder sandiges Pulver (aus Essigester). Wird bei 167° trübe und schmilzt bei 177—178°; unlöslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aceton, Essigester und in heißem Alkohol.

Benzoesäure-disulfonsäure-(3.5)-trianilid $C_{25}H_{21}O_5N_3S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-disulfonsäure-(3.5)-trichlorid (Bd. XI, S. 394) in Benzol-Lösung mit Anilin (HOPFGARTNER, *M.* **14**, 693). — Krystallpulver (aus warmem Eisessig durch Wasser). F: 222°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroin, Petroläther und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

β-Anilino-äthan-α-sulfonsäure-anilid, [N-Phenyl-taurin]-anilid $C_{14}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz (s. u.) entsteht neben Äthylensulfonsäure-anilid (S. 565) (vgl. AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3470) beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 7) mit einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Anilin in wasserfreiem Äther; man zerlegt es mit Alkali (LEYMANN, *B.* **18**, 870). Bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Äthan-α.β-bis-sulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 11) in wasserfreiem Äther, neben Äthylensulfonsäure-anilid (KOHLER, *Am.* **19**, 746). — Farblose Tafeln. F: 75° (K.), 74° (L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und Säuren (K.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 150° N-Phenyl-taurin (S. 541) und Anilin (L.). — $C_{14}H_{16}O_2N_2S+HCl$. Nadeln. F: 169° (L.), 171° (K.). Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol, unlöslich in Äther (K.). Verliert leicht Salzsäure (L.).

β-Acetylanilino-äthan-α-sulfonsäure-anilid, [N-Phenyl-N-acetyl-taurin]-anilid $C_{16}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen von [N-Phenyl-taurin]-anilid mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (KOHLER, *Am.* **19**, 747). — F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Äthylensulfonsäure-methylanilid $C_9H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthan-α.β-bis-sulfonsäurechlorid in Benzol auf 3 Mol.-Gew. Methylanilin (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3476). Man fügt 1 Mol.-Gew. Äthylensulfonsäureanilid zu der Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol, versetzt mit überschüssigem Methyljodid und erhitzt unter Rückfluß (A., R.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79°. Ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

Propylen-β-sulfonsäure-methylanilid $C_{10}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C(CH_3):CH_2$ [1]). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (AU., R., *B.* **34**, 3478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform.

[1]) Zur Formulierung vgl. die Anmerkung auf S. 565.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

Benzolsulfonsäure-methylanilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Methylanilin in Gegenwart von Alkali (OTTO, *J. pr.* [2] **47**, 369). Entsteht auch aus Benzolsulfochlorid und Dimethylanilin (MICHLER, K. MEYER, *B.* **12**, 1792; vgl. BERGEL, DÖRING, *B.* **61** [1928], 844), neben 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und geringen Mengen eines blauen Farbstoffes (MI., K. ME.). — Nadeln (aus Alkohol). Säulen und Tafeln (aus Essigester). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 370; *Z. Kr.* **30**, 191; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 78). F: 77,5—78° (GINZBERG, *B.* **66**, 2706), 79° (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 23), 79—80° (O.), 82° (MI., K. ME.). Unlöslich in Wasser, löslich in Benzin, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Essigester (O.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Thiophenol (MI., K. ME.). Gibt mit rauchender Salpetersäure Methyl-pikryl-nitramin (S. 770) (MI., K. ME.; VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 305). Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in Methylchlorid, Anilin und Benzol (MI., K. ME.).

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-methylanilid $C_{13}H_{12}O_2NIS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 13 g 4-Jod-benzolsulfonsäure-anilid in 30 g $10^0/_0$iger Natronlauge beim Schütteln mit 7 g Dimethylsulfat (ULLMANN, LÖWENTHAL, *A.* **332**, 58). — Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit feinverteiltem Kupfer auf 210—240° Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-bis-methylanilid (S. 576).

p-Toluolsulfonsäure-methylanilid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Methylanilin in Gegenwart von Alkali (OTTO, *J. pr.* [2] **47**, 371). Entsteht auch aus p-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin (MICHLER, K. MEYER, *B.* **12**, 1793; vgl. BERGEL, DÖRING, *B.* **61** [1928], 844), neben einem blauen Farbstoff und einer basischen Verbindung (MI., K. ME.). Man übergießt 10 g Anilin mit 25 ccm Wasser, fügt 20,5 g p-Toluolsulfochlorid und 82 ccm $10^0/_0$iger Natronlauge abwechselnd und in kleinen Mengen unter Schütteln hinzu, versetzt die klare Lösung mit 10 ccm Dimethylsulfat und schüttelt gut durch (ULLMANN, *A.* **327**, 110). — Tafeln (aus Essigester). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 372; *Z. Kr.* **30**, 192; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 84). F: 94—95° (O.), 95° (MI., K. ME.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (MI., K. ME.). — Die Reduktion mit Zink und H_2SO_4 liefert Thio-p-kresol (MI., K. ME.). Zerfällt mit Salzsäure bei 180°, in CH_3Cl, Anilin, Toluol und H_2SO_4 (MI., K. ME.).

α-Naphthalinsulfonsäure-methylanilid $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ [1]). *B.* Entsteht neben 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) und einem blauen Farbstoff beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 157) (MICHLER, SALATHÉ, *B.* **12**, 1789). — Krystalle. F: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° in Methylchlorid, Naphthalin, H_2SO_4 und Anilin. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure wird Thio-α-naphthol gebildet. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden Methyl-pikryl-nitramin (S. 770) und eine Nitronaphthalinsulfonsäure gebildet.

β-Naphthalinsulfonsäure-methylanilid $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ [1]). *B.* Analog dem α-Naphthalinsulfonsäure-methylanilid (MICHLER, SALATHÉ, *B.* **12**, 1790). — Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit Zink und Salzsäure Thio-β-naphthol. Verhält sich gegen Salzsäure wie das entsprechende α-Derivat.

Anthracen-sulfonsäure-(2)-methylanilid $C_{21}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_{14}H_9$ [1]). *B.* Aus Anthracen-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 195) und Dimethylanilin auf dem Wasserbade (HEFFTER, *B.* **26**, 2260). — Krystalle (aus Eisessig). F: 165°. Löslich in Chloroform, Eisessig und Phenol.

Methandisulfonsäure-bis-methylanilid, Methionsäure-bis-methylanilid $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Aus Methionsäure-dianilid (S. 570) beim Digerieren mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SCHROETER, HERZBERG, *B.* **38**, 3392). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 141,5—142,5°. — $NaC_{15}H_{17}O_4N_2S_2$. Weißes Pulver. Wird von Wasser hydrolysiert.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-methylanilid $C_{21}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Schütteln von Methylanilin mit Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 339) und verd. Natronlauge (HINSBERG, *B.* **33**, 3529). Entsteht auch aus Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Dimethylanilin (MC HOUL, *B.* **13**, 693; vgl. BERGEL, DÖRING, *B.* **61** [1928], 844), neben anderen Produkten (MC HOUL). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 171° (MC HOUL); 182° (HI.). Mäßig löslich in heißem Alkohol, kaum löslich in Wasser (HI.).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BERGEL, DÖRING, *B.* **61** [1928], 844.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

Diphenyl-disulfonsäure-(4.4')-bis-methylanilid $C_{26}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-methylanilid (S. 575) mit feinverteiltem Kupfer auf 210—240° (ULLMANN, LÖWENTHAL, *A.* **332**, 59). — Graue Blättchen. F: 187°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin.

Benzolsulfonsäure-äthylanilid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylanilin und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in äther. Lösung (GINZBERG, *B.* **36**, 2706) — Öl.

p-Toluolsulfonsäure-äthylanilid $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Äthylanilin in Gegenwart von Alkali (OTTO, *J. pr.* [2] **47**, 373). — Prismen (aus Essigester). Rhombisch bipyramidal (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 373; *Z. Kr.* **30**, 193; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 84). F: 87—88° (O.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, noch leichter in Benzol, Essigester (O.). — Beim Nitrieren mit verd. Salpetersäure entsteht p-Toluolsulfonsäure-[N-äthyl-4-nitro-anilid] (Syst. No. 1671) (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *Frdl.* **6**, 105; *C.* **1905** I, 415).

Methandisulfonsäure-anilid-äthylanilid, Methionsäure-anilid-äthylanilid $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methionsäure-dianilid (S. 570) beim Erhitzen mit Äthylbromid in alkoholisch-alkalischer Lösung auf 100—120° (SCHROETER, HERZBERG, *B.* **38**, 3393). — F: 165°.

Methandisulfonsäure-bis-äthylanilid, Methionsäure-bis-äthylanilid $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Durch Digerieren einer wäßrig-alkalischen Lösung des Methionsäure-dianilids (S. 570) mit Diäthylsulfat (SCH., H., *B.* **38**, 3392). Beim Erhitzen von Methionsäure-dianilid mit Äthylbromid in alkoholisch-alkalischer Lösung auf 100° bis 120° (SCH., H.). Aus Methionsäure-dichlorid (Bd. I, S. 579) und Äthylanilin (SCH., H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—114°. — Das Natrium- und Kaliumsalz sind löslich in Benzol und liefern mit Äthylhalogeniden [Äthyl-methionsäure]-bis-äthylanilid (s. u.).

Propan-α.α-disulfonsäure-bis-äthylanilid, [Äthyl-methionsäure]-bis-äthylanilid $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus den Alkalisalzen des Methionsäure-bis-äthylanilids beim Digerieren mit Äthyljodid in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (SCH., H., *B.* **38**, 3393). Aus den Alkalisalzen des Methionsäure-bis-äthylanilids und Äthylbromid in Benzol bei 100° im geschlossenen Rohr (SCH., H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 130° bis 135°. — Wird von Salzsäure bei 180—200° in Äthylanilin und Äthyl-methionsäure (Bd. I, S. 630) gespalten.

Benzolsulfonsäure-propylanilid $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propylanilin und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **42**, 2224). — Krystallpulver (aus Äther + Ligroin). F: 54°. Leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin.

Benzolsulfonsäure-diphenylamid, Benzolsulfonyl-diphenylamin $C_{18}H_{15}O_2NS = (C_6H_5)_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Diphenylamin beim Erhitzen im Ölbad auf 200° (WALLACH, *A.* **214**, 220) oder in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (GINZBERG, *B.* **36**, 2706). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (G.), 124° (W.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (W.).

p-Toluolsulfonsäure-diphenylamid, p-Toluolsulfonyl-diphenylamin $C_{19}H_{17}O_2NS = (C_6H_5)_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Diphenylamin beim Erhitzen im Ölbade auf 150° in Gegenwart von Na_2CO_3 (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 1441). Besser durch ³/₄-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid und Diphenylamin in Pyridin-Lösung im Wasserbade (R., C.). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 141°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, CS_2, schwer in kaltem Alkohol.

Benzolsulfonyl-formyl-anilin, N-Formyl-benzolsulfanilid, N-Benzolsulfonyl-formanilid $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CHO)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-formiminoäthyläther (S. 235) und Benzolsulfochlorid bei 38—43° (WHEELER, WALDEN, *Am.* **19**, 135). — Säulen (aus absol. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (WH., SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 759; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 78). F: 148—149° (WH., WAL.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge Benzolsulfanilid (WH., WAL.).

Äthansulfonyl-acetyl-anilin, N-Acetyl-äthansulfonsäure-anilid, N-Äthansulfonyl-acetanilid $C_{10}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Äthansulfonsäure-anilid mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3481). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 110°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Aceton und heißem Alkohol.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

Äthylensulfonyl-acetyl-anilin, N-Acetyl-äthylensulfonsäureanilid, N-Äthylensulfonyl-acetanilid $C_{10}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim 5—6-stdg. Kochen von Äthylensulfonsäureanilid (S. 565) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (AU., R., *B.* **34**, 3477). — Nädelchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, heißem Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. — Bei längerem Kochen mit Alkalilaugen wird die Acetylgruppe abgespalten.

Benzolsulfonyl-acetyl-anilin, N-Acetyl-benzolsulfanilid, N-Benzolsulfonyl-acetanilid $C_{14}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzolsulfanilids in trocknem Benzol mit Essigsäureanhydrid (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 760). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Monoklin sphenoidisch (WH., S., WA.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 78). F: 116,5° (WH., S., WA.).

N.N'-Diacetyl-[propan-α.γ-disulfonsäure-dianilid] $C_{19}H_{22}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Beim 6-stdg. Kochen von Propan-α.γ-disulfonsäure-dianilid (S. 572) mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3480). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 176°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton.

N.N'-Diacetyl-m-benzoldisulfanilid $C_{22}H_{20}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2]_2C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von m-Benzoldisulfanilid (S. 573) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, HENNINGS, *B.* **35**, 1397). — Prismen (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Alkohol.

Benzolsulfonyl-propionyl-anilin, N-Propionyl-benzolsulfanilid, N-Benzolsulfonyl-propionanilid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Propionsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Benzolsulfanilids (S. 565) (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 761). — Tafelige Krystalle (aus absol. Alkohol). Monoklin sphenoidisch (WH., S., WA.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 79). F: 115° (WH., S., WA.).

Benzolsulfonyl-butyryl-anilin, N-Butyryl-benzolsulfanilid, N-Benzolsulfonyl-butyranilid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Derbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 89—90° (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 763).

Benzolsulfonyl-benzoyl-anilin, N-Benzoyl-benzolsulfanilid, N-Benzolsulfonyl-benzanilid $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Benzolsulfanilid (S. 565) in alkal. Lösung mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid (SSOLONINA, Ж. **31**, 649; *C.* **1899** II, 868). Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 25 g Benzolsulfanilid mit 25 g Benzoylchlorid und 60 g Pyridin auf dem Wasserbade (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 623). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 763; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 311). F: 112—113° (Ss.), 114—115° (WH., SM., WA.). Ist nach FREUNDLER dimorph; beim raschen Umkrystallisieren aus Alkohol scheiden sich lange Nadeln aus, die bei 104° schmelzen, wieder erstarren und dann bei 114° schmelzen; in Berührung mit der Mutterlauge gehen die Nadeln in derbe Prismen über, die bei 114° schmelzen und beim weiteren Umkrystallisieren aus heißem Alkohol diese Form behalten. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Ss.). — Gibt mit Benzoylchlorid bei längerem Erhitzen auf 180° Dibenzoylanilin (S. 274) (WH., SM., WA.).

p-Toluolsulfonyl-benzoyl-anilin, N-Benzoyl-p-toluolsulfanilid, N-p-Toluolsulfonyl-benzanilid $C_{20}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfanilid (S. 567) und Benzoylchlorid beim 3-stdg. Erhitzen im Ölbade auf 140° (REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 242). — Tafeln (aus Alkohol). F: 149° (korr.). — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Benzoesäure und p-Toluolsulfanilid.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{25}H_{20}O_5N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen des trocknen Natriumsalzes des Benzolsulfanilide (S. 565) mit $COCl_2$ in Benzol unter Druck (TISCHENDORF, *J. pr.* [2] **51**, 350). — F: 198°. — Beständig gegen wäßrige Laugen, wird aber von alkoh. Kalilauge unter CO_2-Abspaltung zersetzt.

N-Cyan-benzolsulfanilid, Benzolsulfonyl-phenyl-cyanamid $C_{13}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzolsulfanilids und Bromcyan zuletzt auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **37**, 2810). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 66—67°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird schon durch alkoh. Ammoniak in der Kälte verseift.

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{27}H_{24}O_5N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)]_2CO$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz des p-Toluolsulfanilids und $COCl_2$ in Benzol unter Druck (TISCHENDORF, *J. pr.* [2] **51**, 350). — F: 210°. — Verhält sich wie die vorhergehende Verbindung.

Vgl. die Übersicht auf S. 564.

N-Chlor-benzolsulfanilid $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfanilid in Chloroform beim Schütteln mit HOCl-Lösung (aus 2 n-Natriumhypochloritlösung, die mit überschüssigem $KHCO_3$ versetzt wird) unter Eiskühlung (Chattaway, *Soc.* **85**, 1183). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 61°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Chlor-[3-nitro-benzolsulfonsäure-(1)-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2ClS = C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzolsulfonsäure-(1)-anilid (S. 566) in Chloroform mit HOCl-Lösung (Ch., *Soc.* **85**, 1187). — Blaßgelbe sechsseitige Platten oder flache Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 106°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Chlor-p-toluolsulfanilid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfanilid in Chloroform mit HOCl-Lösung (Ch., *Soc.* **85**, 1184). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 91°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N.N'-Dichlor-m-benzoldisulfanilid $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2)_2C_6H_4$. *B.* Aus m-Benzoldisulfanilid (S. 573) in Chloroform mit HOCl-Lösung (Ch., *Soc.* **85**, 1187). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 124°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

Thionylanilin $C_6H_5ONS = C_6H_5 \cdot N:SO$. *B.* Man erhitzt 100 g feingepulvertes salzsaures Anilin mit 200 g trocknem Benzol und 100 g Thionylchlorid am Rückflußkühler bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung (Michaelis, Herz, *B.* **23**, 3481; **24**, 746; M., D. R. P. 59062; *Frdl.* **3**, 990). — Aromatisch und stechend riechende, gelbe Flüssigkeit. Kp: 200° (M., H.). D^{15}: 1,2360 (M., *A.* **274**, 201). Unzersetzt löslich in absol. Alkohol (M., H.). Wasser, verd. Säuren und Alkalilaugen spalten in Anilin und SO_2 (M., H.). Thionylanilin absorbiert im Kältegemisch 2 Mol. HCl; bei längerer Einw. von HCl tritt Spaltung in $SOCl_2$ und salzsaures Anilin ein (M., H.). Beim stundenlangen Einleiten von Chlor in eine Lösung von Thionylanilin in Petroläther wird salzsaures 2.4.6-Trichlor-anilin gebildet (M., *A.* **274**, 201). Eine Lösung von Thionylanilin in absol. Äther oder in Ligroin reagiert mit Brom unter Bildung von bromwasserstoffsaurem 2.4.6-Tribrom-anilin und $SOBr_2$ (M., H.). Einw. von PCl_5 auf Thionylanilin: M., *A.* **274**, 202. Thionylanilin gibt mit aromatischen Aminen (Anilin, Methylanilin, Diphenylamin) beim Erhitzen mit oder ohne Kondensationsmitteln Substanzen, die Farbstoffcharakter besitzen (M., H., *B.* **24**, 748; M., Schönenberg, *A.* **274**, 205, 208, 210). Mit Benzaldehyd und Anilin, ohne Solvens oder in absol. Alkohol, entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (S. 194) neben Benzalanilin (S. 195) (M., H.). Mit Benzaldehyd und Anilin in wasserhaltigem Alkohol entsteht nur die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ (M., H.). Hydrazobenzol in alkoholischer oder ätherischer Lösung wird durch längeres Stehen mit Thionylanilin zu Azobenzol oxydiert (M., *A.* **274**, 204). Thionylanilin liefert mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung Thionylphenylhydrazin (M., H.). Bei der Einw. von Thionylanilin auf in Benzol gelöstes β-Phenyl-hydroxylamin entstehen phenylsulfamidsaures Anilin (S. 579) und Azobenzol (M., Petow, *B.* **31**, 988).

Dibenzolsulfonyl-anilin $C_{18}H_{15}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und viel Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in Gegenwart von Alkali (Ssolonina, Ж. **31**, 649; *C.* **1899** II, 668). Aus Benzolsulfochlorid und Benzolsulfanilid (S. 565) in Pyridin beim 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (Freundler, *C. r.* **137**, 712; *Bl.* [3] **31**, 624) oder bei Einw. von Alkali (Ss.). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 128—129° (Ss.), 143—144° (F.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Ss.).

c) Kuppelungsprodukte aus Anilin und Schwefelsäure.

Phenylsulfamidsäure $C_6H_7O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Zur Darstellung des Bariumsalzes läßt man allmählich 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure in eine gekühlte Lösung von 3 Mol.-Gew. Anilin in Chloroform fließen, trägt den gebildeten Niederschlag in Wasser, das feingepulvertes Baryt suspendiert enthält, ein und schüttelt anhaltend; die wäßr. Schicht neutralisiert man mit Salzsäure, Schwefelsäure oder CO_2, filtriert und dampft das Filtrat, unter zeitweiligem Zusatz von NH_3, vorsichtig bis zur beginnenden Krystallisation ein und krystallisiert das beim Erkalten sich ausscheidende Bariumsalz aus schwach ammoniakalischem Wasser um (Traube, *B.* **23**, 1654). Das Anilinsalz (S. 579) entsteht beim Lösen von Pyridin-Schwefeltrioxyd (Syst. No. 3051) in Anilin (Wagner, *B.* **19**, 1158). Das Dimethylanilinsalz (S. 579) bildet sich aus Dimethylanilin-Schwefeltrioxyd (S. 154) bei Einw. von Anilin (Wilcox, *Am.* **32**, 459). Das Ammoniumsalz (S. 579) entsteht beim Kochen von 1 Teil Sulfamidsäure mit 5—6 Teilen Anilin (Paal, Kretschmer, *B.* **27**, 1244; P., Jänicke, *B.* **28**,

3161). Phenylsulfamidsäure entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von 10 g benzamid-N-sulfonsaurem Anilin mit 6 g Anilin auf 150—160°, neben Benzanilid (BÜHNER, *A.* **333**, 288). Durch Einw. von SO_2 auf β-Phenyl-hydroxylamin (BAMBERGER, HINDERMANN, *B.* **30**, 654). Das Anilinsalz scheidet sich aus beim Vermischen von 2,78 g Thionylanilin, gelöst in der 3-fachen Menge trocknen Benzols, mit der Lösung von 4 g β-Phenyl-hydroxylamin in 100 g Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 988). — Das Ammoniumsalz bildet sich beim Kochen von Nitrobenzol mit Ammoniumsulfit und Alkohol, zweckmäßig unter Zusatz von Ammoniumcarbonat (HILKENKAMP, *A.* **95**. 90; CARIUS, *Z.* **1861**, 634; *J.* **1861**, 634; SMIT, *B.* **8**, 1443). Das Natriumsalz entsteht durch Kochen von Nitrobenzol mit 10%iger Natriumdisulfitlösung (WEIL, D. R. P. 151134; *Frdl.* 7, 61; *C.* **1904** I, 1380). Das Natriumsalz entsteht, wenn man 63 g Nitrobenzol und 380 g 78%iges Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) in 1 l abgekochtem Wasser in Gegenwart von 75 g Na_3PO_4 bei 50—85° schüttelt und 24 Stdn. stehen läßt (SEYEWETZ, BLOCH, *C. r.* **142**, 1052; *Bl.* [4] **1**, 321).

Blättchen (aus verd. Alkohol + Äther). Schmilzt nicht bis 280°; sehr leicht löslich in Wasser (BÜ., *A.* **336**, 288). Zerfällt beim Eindampfen in wäßr. Lösung in Anilin und Schwefelsäure (TR.). Beim Stehen des Kaliumsalzes in Eisessig mit wenig Schwefelsäure bei etwa 0° entsteht Anilin-o-sulfonsäure (BAM., KUNZ, *B.* **30**, 2276). Das Natriumsalz lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 170—180° in sulfanilsaures Natrium um (SEY., BLOCH, *Bl.* [4] 1, 326), analog das Bariumsalz bei 4½-stdg. Erhitzen auf 180° in sulfanilsaures Barium (BAM., HI.).

$NH_4C_6H_6O_3NS$. Blättchen (aus Wasser + Alkohol oder aus Methylalkohol + Äther). F: 152°; leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol (P., JÄ.), unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Essigester (P., KRE.). — $NaC_6H_6O_3NS$. Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol (SEY., BLOCH). — $KC_6H_6O_3NS$. Blättchen (aus Alkohol) (TR.). — $Ba(C_6H_6O_3NS)_2 + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (TR.). Verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech; kann mit Wasser, ohne sich zu zersetzen, gekocht werden; Säuren zersetzen unter Bildung von $BaSO_4$ (TR.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_6H_7O_3NS$. Blättchen. F: 192° (WA.). Wird durch Wasser leicht zersetzt unter Bildung von Anilinsulfat (WA.). — Dimethylanilinsalz $C_8H_{11}N + C_6H_7O_3NS$. Wachsähnliche Masse. Wird durch Barytwasser in Dimethylanilin und das Bariumsalz der Phenylsulfamidsäure gespalten (WILLCOX, *Am.* **32**, 459).

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-sulfamid $C_8H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfamidsäurechlorid (Bd. IV, S. 84) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin (BEHREND, *A.* **222**, 127). — Nädelchen. F: 84—85°. Löslich in Alkohol und Äther. — $NaC_8H_{11}O_2N_2S$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; aus den Lösungen wird durch CO_2 das N.N-Dimethyl-N'-phenyl-sulfamid gefällt.

N.N'-Diphenyl-sulfamid, Sulfanilid $C_{12}H_{12}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot NH)_2SO_2$. *B.* Aus phenylsulfamidsaurem Kalium durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Anilin (TRAUBE, *B.* **24**, 362). — Nadeln (aus Wasser), Rhomboeder (aus organischen Lösungsmitteln); F: 112° (T., *B.* **43** [1910], 3299). Löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Alkalien und Ammoniak; wird von Säuren nicht verändert (T., *B.* **24**, 362).

Methylphenylsulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz (s. u.) erhält man aus 2 Mol.-Gew. Methylanilin, gelöst in Chloroform, und 1 Mol.-Gew. SO_3HCl durch Behandeln des Gemisches mit Ammoniak (TRAUBE, *B.* **24**, 362). — Zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, in Methylanilin und Schwefelsäure. — $NH_4C_7H_8O_3NS$. — $KC_7H_8O_3NS$. Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol.

d) Kuppelungsprodukte aus Anilin und salpetriger Säure.

N-Nitroso-anilin, Phenylnitrosamin $C_6H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$. Vgl. dazu Diazobenzol (Syst. No. 2193).

N-Nitroso-N-methyl-anilin, Methylphenylnitrosamin $C_7H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylanilin, gelöst in Salzsäure, und konz. Natriumnitritlösung bei 0° (HEPP, *B.* **10**, 329; vgl. E. FISCHER, *A.* **190**, 151). Durch Kochen von N-Nitroso-N-phenyl-glycin (S. 583) mit Wasser unter Entwicklung von CO_2 (O. FISCHER, *B.* **32**, 249). Aus Dimethylanilin durch Einw. der aus Benzylalkohol und Stickstofftetroxyd erhältlichen Verbindung $C_7H_7O_3N$ (?) [Phenylnitrocarbinol $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot OH$?] (s. Bd. VI, S. 430 im Artikel Benzylalkohol) (COHEN, CALVERT, *Soc.* **73**, 164). Aus Kalium-benzol-antidiazotat (Syst. No. 2193) und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 523). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl (HEPP). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 12—15° (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **22**, 1006). Kp_{13}: 120,9—121,5°; Kp_{19}: 128—128,4°

(O. Schmidt, *Ph. Ch.* **58**, 519, 524). D_4^{20}: 1,1277 (O. Schm.), 1,1240 (Brühl, *Ph. Ch.* **18**, 216); $D_4^{22,5}$: 1,1213 (Br.); $D_4^{25,5}$: 1,1253 (O. Schm.). n_α^{20}: 1,56920; n_D^{20}: 1,57688 (O. Schm.); $n_\alpha^{22,5}$: 1,56832, $n_D^{22,5}$: 1,57602, $n_\gamma^{22,5}$: 1,61585 (Br.); $n_D^{25,5}$: 1,57567 (O. Schm.). Absorptionsspektrum: Dobbie, Tinkler, *Soc.* **87**, 278; Baly, Desch, *Soc.* **93**, 1759. — Fügt man zu Methylphenylnitrosamin die gleiche Menge Alkohol, leitet unter Kühlung HCl ein und läßt 1—2 Stdn. stehen, so scheidet sich das salzsaure Salz des Methylphenylnitrosamins aus (Hantzsch, Pohl, *B.* **35**, 2975). Fügt man zu einer äther. Lösung von Methylphenylnitrosamin alkoh. Salzsäure und läßt die Lösung einige Zeit stehen, so tritt unter Erwärmung eine lebhafte Reaktion ein; aus der Lösung scheidet sich salzsaures 4-Nitroso-methylanilin (Bd. VII, S. 626) aus (O. Fischer, Hepp, *B.* **19**, 2991; Kalle & Co., D. R. P. 40379; *Frdl.* **1**, 339). Ist bei Gegenwart von Alkalicarbonat beständig gegen $KMnO_4$, wird aber in saurer Lösung (infolge vorhergehender Verseifung) davon zerstört (Vorländer, *B.* **34**, 1643). Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure sowie mit Zink und Schwefelsäure in Methylanilin über (E. Fi., *A.* **190**, 152). Bei Einw. von Natriumamalgam oder Zinkstaub und Essigsäure bildet sich N-Methyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 1950) (E. Fi.). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Isodiazobenzolkalium (Kalium-benzol-anti-diazotat), wenig Methylanilin (S. 135) und Kaliumnitrit (Bamberger, *B.* **27**, 1181). — $C_7H_8ON_2 + HCl$. Hellgelbe, beständige Nadeln. Zersetzt sich zwischen 120° und 130° (Hantzsch, Pohl, *B.* **35**, 2975). Löslich in Wasser unter Dissoziation. Lagert sich erst beim längeren Stehen oder Erwärmen in 4-Nitroso-methylanilin (Bd. VII, S. 626) um.

N-Nitroso-N-äthyl-anilin, Äthylphenylnitrosamin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet salpetrige Säure in eine Lösung von Äthylanilin (S. 159) in verd. Salzsäure und destilliert das gefällte Öl mit Wasserdampf (Griess, *B.* **7**, 218; vgl. E. Fischer, *B.* **9**, 1641). Wärmetönung für die Überführung von Äthylanilin in Äthylphenylnitrosamin: Świętosławski, Ж. **41**, 587; *C.* **1909** II, 1304; *Ph. Ch.* **72** [1910], 62. — Gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Öl. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt (Gr.). Kp_{15}: 119,5—120°; Kp_{19}: 133° (O. Schmidt, *Ph. Ch.* **59**, 519). D_4^{20}: 1,0874; D_4^{20}: 1,0858 (O. Schm.). Unlöslich in Wasser. Wärmetönung beim Lösen in Eisessig: Św., Ж. **41**, 933; *C.* **1909** II, 2145; *Ph. Ch.* **72** [1910], 63. — Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Auwers, *Ph. Ch.* **12**, 715. n_α^{20}: 1,55283; n_D^{20}: 1,55977; n_β^{20}: 1,57903; n_D^{20}: 1,55947 (O. Schm.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1117,9 Cal., bei konstantem Druck: 1118,5 Cal. (Św., Ж. **41**, 933; *C.* **1909** II, 2145; *Ph. Ch.* **72** [1910], 63). — Wird von kalter alkoh. Salzsäure in p-Nitroso-äthylanilin (Bd. VII, S. 626) umgewandelt (O. Fischer, Hepp, *B.* **19**, 2993; vgl. Kalle & Co., D. R. P. 40379; *Frdl.* **1**, 339). Geht beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure in alkoh. Lösung in Äthylanilin über (Gr.); wendet man aber Zinkstaub und Essigsäure an, so wird N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 1950) gebildet (E. Fi.). Gibt mit Phenylhydrazin bei 140° Äthylanilin unter Entwicklung von Stickoxydul (Willstätter, Stoll, *B.* **42**, 4873, 4877).

N-Nitroso-N-butyl-anilin, Butylphenylnitrosamin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der salzsauren Lösung von Butylanilin (S. 168) und einer Lösung von Natriumnitrit (Kahn, *B.* **19**, 3365). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Nitroso-N-isoamyl-anilin, Isoamylphenylnitrosamin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus der salzsauren Lösung von Isoamylanilin und wäßriger Natriumnitritlösung bei 0° (Spady, *B.* **18**, 3378). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Nitroso-diphenylamin, Diphenylnitrosamin $C_{12}H_{10}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von rohem Äthylnitrit (Bd. I, S. 329) auf Diphenylamin (S. 174) bei 0° (Witt, *B.* **8**, 856) oder besser bei der Einw. von reinem Äthylnitrit auf Diphenylamin in Benzol bei 15—20° (W.). Entsteht auch beim Eintragen von salzsaurem Diphenylamin in eine mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung von KNO_2 (W.). Wärmetönung für die Überführung von Äthylanilin in Äthylphenylnitrosamin: Świętosławski, Ж. **41**, 587; *C.* **1909** II, 1304; *Ph. Ch.* **72** [1910], 64. — *Darst.* In eine gut gekühlte Lösung von 40 Tln. käuflichem Diphenylamin in 200 Tln. Alkohol und 30 Tln. Salzsäure (D: 1,19) werden allmählich 35 Tle. Natriumnitrit (28% N_2O_3 enthaltend) in wäßr. Lösung (2:3) eingetragen; durch starke Abkühlung und Zusatz von wenig Wasser wird alles Nitrosamin gefällt; man filtriert es ab, wäscht mit wenig Alkohol und dann mit Wasser und krystallisiert aus Ligroin (Kp: 70—100°) um (E. Fischer, *A.* **190**, 174; vgl. auch Lachman, *B.* **33**, 1026). — Blaßgelbe, vierseitige Tafeln (aus Benzol + Alkohol) (W.). Monoklin prismatisch (Bodewig, *B.* **39**, 2472; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 50). F: 66,5° (W.), 67,2—67,6° (O. Schmidt, *B.* **36**, 2477). Sehr leicht löslich in warmem Benzol, leicht in warmem, schwer in kaltem Alkohol (Witt). Wärmetönung beim Lösen in Eisessig: Świętosławski, Ж. **41**, 933; *C.* **1909** II, 2145; *Ph. Ch.* **72**, 64.

Brechungsvermögen in Toluollösung: O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2477. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1533 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *C. r.* **125**, 1103). — Liefert bei der direkten Nitrierung mittels Salpetersäure von 40° Bé in 20%iger Eisessig-Lösung unterhalb 15° ein Gemisch von N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin (S. 697) und N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin (S. 728) (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1173). Wird von kalter alkoholischer Salzsäure in 4-Nitroso-diphenylamin (S. 207) umgewandelt (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2994; vgl. auch KALLE & Co., D. R. P. 40379; *Frdl.* **1**, 339). Wird in Lösung von trocknem Chlorwasserstoff bei 0° unter Bildung von Diphenylamin und Nitrosylchlorid zerlegt (LA., *B.* **33**,1038; *Am. Soc.* **24**, 1194). Bei Einw. von Hydroxylamin in methylalkoholischem Kali entstehen Diphenylamin und Stickoxydul (LA., *Am.* **20**, 286; *Am. Soc.* **24**, 1195). Mit Hydrazin entstehen Diphenylamin und N.N-Diphenyl-hydrazin (Syst. No. 1950) (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2060). Beim Erwärmen mit Anilin entstehen 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172), Diphenylamin, etwas Azophenin (Syst. No. 1874) und bisweilen auch Diaminoazobenzol (Syst. No. 2228); beim Erhitzen mit (4 Tln.) p-Toluidin auf 100° entstehen p-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) und Diphenylamin (WITT, *B.* **10**, 1309). Gibt mit Phenylhydrazin Diphenylamin unter Entwicklung von Stickoxydul (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4873). — $C_{12}H_{10}ON_2 + BiCl_3$. *B.* Durch Eintragen einer kalten Lösung von 10 g N-Nitroso-diphenylamin in Aceton in eine ebensolche Lösung von 15,8 g $BiCl_3$ (VANINO, HARTL, *Ar.* **244**, 217; V., Privatmitteilung). Schwarze Nadeln, unlöslich in Alkohol, Aceton, Äther, leicht löslich in konz. Salzsäure mit tiefblauer Farbe. Färbt siedendes Wasser rotviolett. Beständig gegen KI und Kalilauge, ebenso gegen unterphosphorige Lösung. — $C_{12}H_{10}ON_2 + Zn(C_2H_5)_2$. *B.* 4 g Zinkäthyl werden mit 100 ccm Benzol gemischt und 6 g Diphenylnitrosamin hinzugefügt (LACHMAN, *Am.* **20**, 285; **21**, 441). Gelbes Pulver. Schrumpft bei 135° bis 140° zusammen; unlöslich in den gebräuchlichen Solvenzien (LA., *Am.* **20**, 285; **21**, 441). Wird von Wasser ohne Gasentwicklung unter Bildung von $Zn(OH)_2$, Diphenylamin und N.N-Diäthyl-hydroxylamin (Bd. IV, S. 536) zersetzt (LA., *B.* **33**, 1022).

N-Nitroso-N-[β-benzoyloxy-äthyl]-anilin $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus einer Lösung von [β-Benzoyloxy-äthyl]-anilin (S. 182) in alkoh. Salzsäure und verdünnter $NaNO_2$-Lösung unter Eiskühlung (AUWERS, BERGS, *A.* **332**, 210). — Grünliches Öl. Zersetzt sich beim Erwärmen unter knisterndem Geräusch.

Methyl-[α-phenylnitrosamino-isopropyl]-ketoxim $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Methyl-[α-anilino-isopropyl]-ketoxim (S. 214) und $NaNO_2$ (WALLACH, *A.* **241**, 297). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 461; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 221). F: 127—128°; unlöslich in Wasser und Säuren, sehr leicht löslich in Kalilauge (W.).

N-Nitroso-formanilid $C_7H_6O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CHO$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine gut gekühlte Lösung von Formanilid in Eisessig (O. FISCHER, *B.* **10**, 959). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 49,5° (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4874). Leicht löslich in Lösungsmitteln (O. FI.). — Gibt bei der Einw. von Anilin Formanilid (S. 230) und Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (W., ST.). Gibt in Benzol mit Phenylhydrazin unter Kühlung Diazobenzolphenylhydrazid $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(NH_2)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2248) (W., ST.) und N'-Formyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 2009).

N-Nitroso-acetanilid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Acetanilid (O. FISCHER, *B.* **9**, 463). Wird auch gebildet, wenn man eine Benzoldiazoniumsalz-Lösung alkalisch macht und dann Essigsäureanhydrid einwirken läßt (v. PECHMANN, *B.* **27**, 651). — Gelblichweiße Nadeln (aus Petroläther). F: 50,5—51° (BAMBERGER, *B.* **27**, 915 Anm.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; aus der Eisessiglösung durch Wasser wieder fällbar (O. FI.). —Beim Stehen von Nitrosoacetanilid in äther. Lösung bildet sich Benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2193) (BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3590). Gibt mit H_2O_2 in kalter neutraler äther. Lösung Nitrosophenylhydroxylamin $C_6H_5\cdot N_2O_2H$ (Syst. No. 2219), das sich unter geeigneten Bedingungen zu Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) weiter oxydiert (BAM., BAU., *B.* **42**, 3582, 3587). Bei der Reduktion mit Alkohol und Zinkstaub oder Eisessig und Zinkstaub wird Acetanilid regeneriert (O. FI.; vgl. HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 236). Bei der Reduktion in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub bei 35° werden neben dem in überwiegender Menge gebildeten Acetanilid geringe Mengen Diphenyl (Bd. V, S. 576) erhalten (BAM., MÜLLER, *A.* **313**, 128). Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) reduziert ebenfalls zu Acetanilid (H., W., *A.* **325**, 241). Nitrosoacetanilid wird in Benzol, absol. Äther, Aceton oder Chloroform durch Chlorwasserstoff in salzsaures Acetanilid und NOCl gespalten, in absol. Alkohol oder Eisessig dagegen

durch Chlorwasserstoff in Benzoldiazoniumchlorid übergeführt (H., W., *A*. **325**, 237). Nitrosoacetanilid gibt bei der Einw. von wäßr. Kalilauge oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Essigsäure Kalium- bezw. Natrium-benzol-syn-diazotat und bisweilen unter Umlagerung des letzteren sehr geringe Mengen Benzol-anti-diazotat (BAM., *B*. **27**, 915; BAM., MÜLLER, *A*. **313**, 126; vgl. H., W., *A*. **325**, 229). Nitrosoacetanilid wird auch in alkoh. Lösung durch überschüssiges Äthylat sowie in äther. Lösung von Kaliumäthylat stets primär unter Bildung von Benzol-syn-diazotat und essigsauren Salzen zerlegt; dagegen wird in alkoh. Lösung bei Anwendung der berechneten Menge Natrium- oder Kaliumäthylat (2 Mol.-Gew. Äthylat auf 1 Mol.-Gew. Nitrosoacetanilid) Benzol-anti-diazotat erhalten; diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß Benzol-syn-diazotat in alkoh. Lösung fast momentan zu Benzol-anti-diazotat isomerisiert wird und vor dieser Umlagerung nur durch überschüssiges Äthylat geschützt wird (H., W., *A*. **325**, 230, 237, 238). Beim Eintragen von methylalkoholischem Natriummethylat in eine äther. Lösung von Nitrosoacetanilid bei —10° entsteht Diazobenzolmethyläther (Syst. No. 2193) neben essigsaurem Salz (BAM., *B*. **30**, 371) und Benzol-anti-diazotat (H., W., *A*. **325**, 237). Beim Schütteln von 2,5 g Nitrosoacetanilid, 10 g Äther und 5 g des käuflichen Kaliumsulfits erhält man *Benzol-anti-diazosulfonat* (Syst. No. 2092); anders wirkt eine auf folgende Weise hergestellte Sulfitlösung: Eine —5° kalte Lösung von 2,5 g Kali in 12 g Wasser wird mit SO_2 gesättigt und mit K_2CO_3 neutralisiert; gibt man hierzu 1 g Nitrosoacetanilid und 10 ccm Äther, so erhält man nach 1-stdg. Schütteln einen Brei weißer Nadeln des Kaliumsalzes der Phenylhydrazin-N.N'-disulfonsäure (Syst. No. 2067) (BA., *B*. **30**, 371). Nitrosoacetanilid zersetzt sich in alkoh. Lösung bei Gegenwart von KCN unter Stickstoffentwicklung und liefert mit konzentrierter wäßriger KCN-Lösung bei etwa —10° eine sehr leicht explodierende Verbindung (H., W., *A*. **325**, 241). Nitrosoacetanilid gibt mit Benzol bei gewöhnlicher Temperatur Diphenyl (*Bd*. V, S. 576), mit Toluol o- und p-Phenyl-toluol (Bd. V, S. 596, 597) (BAM., *B*. **30**, 368). Bei Einw. von Phenol bildet sich 2-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) (H., W., *A*. **325**, 241). Mit Anilin in alkoh. Lösung entsteht Diazoaminobenzol (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B*. **27**, 703). Durch Behandlung mit Anilin und alkoholischer Natronlauge entsteht Bis-diazobenzol-anilid $(C_6H_5\cdot N:N)_2N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2251) (v. P., FRO., *B*. **27**, 703; VIGNON, *C. r.* **140**, 93; *Bl*. [3] **33**, 233). Nitrosoacetanilid liefert mit p-Toluidin in Methylalkohol 4-Methyl-diazoaminobenzol (v. P., FRO., *B*. **27**, 657). Gibt mit Phenylhydrazin N'-Acetyl-N-phenyl-hydrazin (Syst. No. 2009) (WILLSTÄTTER, STOLL, *B*. **42**, 4875). Mit Thiophen (Syst. No. 2364) entsteht β-Phenyl-thiophen (Syst. No. 2368) (BAM., *B*. **30**, 369).

N-Nitroso-benzanilid $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B*. Beim Schütteln von Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) mit Benzoylchlorid (Bd. IX, S. 182) und Natronlauge unter Kühlung (WOHL, *B*. **25**, 3632; v. PECHMANN, FROBENIUS, *B*. **27**, 653; BAMBERGER, *B*. **30**, 214; HANTZSCH, *B*. **30**, 623; HANTZSCH, WECHSLER, *A*. **325**, 226). — Nädelchen (aus Äther) (W.). F: 75—76° (v. P., F.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol (W.). — Verpufft beim trocknen Erhitzen; geht an der Luft in Benzanilid (S. 269) über (W.). Liefert, in äther. Lösung mit Aluminiumamalgam, Zinkstaub und Eisessig oder SO_2 reduziert, nur Benzanilid; wird in Benzol, absol. Äther, Aceton und Chloroform durch trocknen Chlorwasserstoff in Benzanilid und NOCl gespalten (HA., WE., *A*. **325**, 236). Gibt mit Phenylhydrazin Benzanilid (WILLSTÄTTER, STOLL, *B*. **42**, 4873).

N-Nitroso-oxanilid $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B*. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Oxanilid (S. 284) (O. FISCHER. *B*. **10**, 960). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-nitril-[N-nitroso-N.N'-diphenyl-amidin], N-Nitroso-N.N'-diphenyl-cyanformamidin $C_{14}H_{10}ON_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C(CN):N\cdot C_6H_5$. *B*. Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292) in Eisessig und wäßr. $NaNO_2$ (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr*. [2] **74**, 90). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 117—118° (Zers.). — In der Wärme sehr unbeständig; spaltet leicht die Nitrosogruppe ab. Mit konz. Schwefelsäure entsteht Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292). Mit siedender verdünnter Schwefelsäure wird Oxanilsäure-nitril (S. 285) erhalten. Mit warmer verd. Natronlauge entsteht Carbanilid, HCN und HNO_2.

N-Nitroso-phthalanilsäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B*. Aus Phthalanilsäure (S. 311) und salpetriger Säure in äther. Lösung (KUHARA, FUKUI, *Am*. **23**, 458). — Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther. Gibt LIEBERMANNS Nitrosoreaktion. — Zersetzt sich allmählich beim Stehen, explodiert beim Erhitzen und durch Schlag. Beim Kochen mit Wasser entstehen unter Stickstoffentwicklung Phenol und Phthalsäure, daneben in kleiner Menge salpetrige Säure und N-Phenyl-phthalimid (Syst. No. 3210).

N-Nitroso-carbanilsäure-äthylester, N-Nitroso-N-phenyl-urethan $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylurethan (S. 320) in Eisessig mit nitrosen Gasen (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4876). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 61—62°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Liefert beim Stehen an der Luft oder bei der Einw. von Phenylhydrazin Phenylurethan.

N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylharnstoff (S. 346) und $NaNO_2$ in Eisessig; fällt beim Verdünnen mit Wasser in gelben Nadeln aus (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 282). Durch Einw. von Natriumnitrit auf Phenylharnstoff in äquimolekularen Mengen bei Gegenwart von wenig HCl unter Kühlung (DOHT, HAAGER, *M.* **24**, 853). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 95° (Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther; sehr zersetzlich (WA., WLO.). — Beim Erhitzen mit Wasser tritt Gasentwicklung und Phenolgeruch auf (WA., WLO.). Wird in alkoh. Lösung mit Zinkstaub + Eisessig unter Kühlung zu Phenylharnstoff reduziert (WA., WLO.). Wird durch alkoh. Kali oder Kaliumäthylat gespalten in Kaliumisocyanat und Kaliumbenzolantidiazotat (Syst. No. 2193) (D., H.). Bei der Zersetzung durch HCl entstehen Phenylisocyanat und Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) (D., H.). Gibt mit Phenylhydrazin Phenylsemicarbazid (Syst. No. 2040) (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4876).

N-Nitroso-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3 g Carbanilid (S. 352) in 150 g Eisessig beim Einleiten von salpetriger Säure (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 244). — Gelbes Pulver. F: 82° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol oder Benzol unter Stickstoffentwicklung, sowie mit kaltem wäßrigem Alkali unter Bildung von Benzolsyndiazotat; spaltet beim Behandeln mit trocknem HCl sowie bei allen Reduktionsversuchen die Nitrosogruppe ab. Kuppelt mit äther. β-Naphthollösung.

β-[Phenylnitrosaminothioformylimino]-hydrozimtsäure-nitril bezw. **β-[Phenylnitrosaminothioformylamino]-zimtsäure-nitril** $C_{16}H_{12}ON_4S = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CS\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CS\cdot NH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in die kalte Lösung von β-[Anilinothioformylimino]-hydrozimtsäure-nitril (S. 406) in Eisessig (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 69). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 231°. Löslich in Kalilauge mit dunkelroter Farbe.

Phenylnitrosamino-essigsäure, N-Nitroso-N-phenyl-glycin $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst Anilinoessigsäure (S. 468) in Schwefelsäure und setzt so lange Kaliumnitrit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht (SCHWEBEL, *B.* **11**, 1132). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 105°; leicht löslich in warmem Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther; zerlegt kohlensaure Salze (SCHW.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser teilweise in Methylphenylnitrosamin (S. 579) und CO_2, während seine Salze gegen siedendes Wasser beständig sind (O. FISCHER, *B.* **32**, 249). Bei der Einw. alkoh. Salzsäure auf Phenylnitrosaminoessigsäure entstehen 15—20% 1-Hydroxylamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2204) (O. FI., HEPP, *B.* **20**, 2476; O. FI., *B.* **32**, 247). — Ammoniumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (O. FI.).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 75 g $NaNO_2$ in die mit 500 ccm Salzsäure (20%ig) versetzte Lösung von 250 g Anilinoessigsäureäthylester (S. 470) in 500 ccm Alkohol unter Kühlung (HARRIES, *B.* **28**, 1224). — Gelbrotes Öl. Unlöslich in Wasser (H.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Essigsäure entsteht N-Phenyl-hydrazin-N-essigsäureäthylester (Syst. No. 2044) (H.). Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure entsteht 1-Hydroxylamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (O. FISCHER, *B.* **32**, 248).

Amid $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anilinoessigsäure-amid (S. 471) sowie aus N-Phenyl-hydrazin-N-essigsäure-amid $C_6H_5\cdot N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 2044) durch $NaNO_2$ in verdünnter salzsaurer Lösung (RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, *A.* **301**, 73). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (RU., H., ROES.), 143° (WARUNIS, SACHS, *B.* **37**, 2639). — Gibt die Nitrosoreaktion und bei der Reduktion N-Phenyl-hydrazin-N-essigsäure-amid (RU., H., ROES.).

Anilid $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-hydrazin-N-essigsäure-anilid (Syst. No. 2044) und aus Anilinoessigsäure-anilid (S. 556) in Essigsäurelösung durch $NaNO_2$ in der Kälte (RUPE, HEBERLEIN, *A.* **301**, 65). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. — Gibt die Nitrosoreaktion und bei der Reduktion N-Phenylhydrazin-N-essigsäureanilid.

Nitril $C_8H_7ON_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Anilinoessigsäure-nitril (S. 472) und salpetriger Säure (SACHS, WARUNIS, *B.* **37**, 2638). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51° bis 52°.

Azid $C_8H_7O_2N_5 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Entsteht neben N-Nitroso-diphenylamin (S. 580) beim Eintröpfeln von Essigsäure unter Kühlung in die mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ versetzte konz. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilinoessigsäure-hydrazid (S. 473); man behandelt die nach einiger Zeit in der Kälte ausgeschiedenen, abfiltrierten und ausgewaschenen Krystalle mit Alkohol, wobei nur Phenylnitrosaminoessigsäure-azid gelöst wird (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 449). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 41—42°. Teilweise flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser.

α-Phenylnitrosamino-propionsäure, N-Nitroso-N-phenyl-alanin $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von α-Anilino-propionsäure (S. 488) in 14 g konz. Salzsäure unter Kühlung in eine konzentrierte wäßrige Lösung von 8,5 g KNO_2 (REISSERT, *B.* **25**, 2704). — Krystalle. F: 88,5°. Außerordentlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, leicht in warmem Wasser, schwer in Ligroin.

β-Phenylnitrosamino-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt $NaNO_2$ in eine Lösung von β-Anilino-propionsäure-äthylester (S. 493) in verd. Salzsäure unter Kühlung ein (HARRIES, LOTH, *B.* **29**, 515). — Öl. — Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in äther. Lösung entsteht N-Phenylhydrazin-N-β-propionsäureester (Syst. No. 2044).

α oder β-Phenylnitrosamino-isobuttersäure-amid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Zusatz einer wäßrigen Lösung von $NaNO_2$ zu einer Lösung von α oder β-Anilino-isobuttersäure-amid (S. 405) in HCl (MULDER, *R.* **28**, 184). — Nädelchen (aus Wasser). F: 141—142°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Phenylnitrosamino-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man suspendiert 20 g Anilinomalonsäure-diäthylester (S. 507) in 30 ccm Wasser, welches 4,8 g H_2SO_4 enthält, und versetzt allmählich unter Schütteln und Eiskühlung mit einer Lösung von 5,9 g $NaNO_2$ in 50 ccm Wasser (CURTISS, *Am.* **28**, 315). — Dickes bernsteinfarbiges Öl von bitterem Geschmack. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig, sehr wenig löslich in Ligroin und Wasser (C., *Am.* **28**, 317). — Nur in reinem Zustand über H_2SO_4 haltbar; kleine Verunreinigungen auch durch neutrale Körper bewirken Zersetzung (C., *Am.* **28**, 317). Wird durch Sonnenlicht zersetzt (C., *Am.* **28**, 317). Entwickelt beim Erhitzen NO, N_2 und wenig CO_2 unter Zurücklassung eines roten Öls; dieses scheidet beim Stehen eine in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung ab, die bei 111° zu klarem Öl schmilzt (C., *Am.* **28**, 321). Phenylnitrosaminomalonsäurediäthylester gibt mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung $C_{15}H_{18}O_6N_2$ (s. u.), neben dem oben erwähnten Produkt vom Schmelzpunkt 111° (C., *Am.* **28**, 323). Reduktion mit Zink und Essigsäure liefert Anilinomalonsäure-diäthylester (S. 507) und Ammoniak (C., *Am.* **28**, 325). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (C., *Am.* **30**, 134). Gibt mit $FeCl_3$ rote Farbreaktion (C., *Am.* **23**, 511). — Ammoniumsalz. Hellgelb; leicht löslich in Wasser und Äther; sehr unbeständig (C., *Am.* **28**, 321). — $NaC_{13}H_{15}O_5N_2$. Kanariengelbe Nadeln; leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und Wasser, schwer löslich in Chloroform; F: 118—122° (bei schnellem Erhitzen); zersetzt sich bei langsamem Erhitzen oder in wäßr. Lösung unter Entwicklung von Stickstoffoxyden und unter Bildung eines gelben unbeständigen Öls von süßlichem Geruch (C., *Am.* **23**, 510; **28**, 319). — $KC_{13}H_{15}O_5N_2$. Gelb; krystallinisch; schmilzt bei 118—120° unter Gasentwicklung; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin; in reinem Zustand haltbar (C., *Am.* **28**, 510; **28**, 321).

Verbindung $C_{15}H_{18}O_6N_2$. *B.* Aus Phenylnitrosaminomalonsäurediäthylester (s. o.) mit Essigsäureanhydrid bei 100° (C., *Am.* **23**, 511; **28**, 323). — Weiße Nadeln. F: 114°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, schwer in Wasser und Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Phenylnitrosamino-bernsteinsäure-dianilid $C_{22}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Anilinobernsteinsäure-dianilid (S. 560) in Eisessig mit KNO_2 (KUSSEROW, *A.* **252**, 169). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser und Äther, schwer in siedendem Alkohol.

N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5 g N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) in 25 g Salzsäure und 150 g Wasser langsam mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit (MORLEY, *B.* **12**, 1794). — Blättchen (aus Eisessig). F: 157°; unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol (M.). — Wird durch Reduktionsmittel

(Zinnchlorür, Zinkstaub, Natriumamalgam) in N.N'-Diphenyl-äthylendiamin übergeführt (M.). Wird durch Eisessig-Salzsäure in N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-äthylendiamin (Bd. VII, S. 627) umgelagert (FRANCIS, *Soc.* **71**, 423).

α.γ-Bis-phenylnitrosamino-propan, N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin $C_{15}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hinzufügen einer Lösung von $NaNO_2$ zu einer solchen des Sulfats des N.N'-Diphenyl-trimethylendiamins (S. 548) (HANSSEN, *B.* **20**, 782). — Gelbbraune Blätter (aus verd. Alkohol). F: 87°. — Wird durch Reduktionsmittel in N.N'-Diphenyl-trimethylendiamin zurückverwandelt.

α.ε-Bis-phenylnitrosamino-pentan, N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-pentamethylendiamin $C_{17}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. F: 60°; leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin (v. BRAUN, *B.* **41**, 2168).

δ.ε-Bis-phenylnitrosamino-β.η-dimethyl-octan, N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin $C_{22}H_{30}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus $NaNO_2$ und δ.ε-Dianilino-β.η-dimethyl-octan (S. 552) in salzsaurer Lösung (v. MILLER, PLÖCHL, EIBNER, *B.* **25**, 2045). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 83—84°. — Bei Reduktion mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung wird δ.ε-Dianilino-β.η-dimethyl-octan, in amylalkoholischer Lösung Isoamylanilin (S. 169) gebildet.

trans-γ-Benzoylanilino-α-phenylnitrosamino-α-butylen $C_{23}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man löst 2 g des trans-α-Anilino-γ-benzoylanilino-α-butylens (S. 553) in Chloroform, verdünnt mit $1^1/_2$ Vol. Alkohol, fügt die berechnete Menge wäßr. Nitritlösung und Salzsäure (1:1) hinzu, bis die Flüssigkeit beim Einfallen der Säure sich nicht mehr rötlich färbt (EIBNER, *A.* **318**, 80). — Bernsteingelbe Prismen (aus Äther). F: 147,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Wird durch alkoh. Salzsäure in die p-Nitrosoverbindung (S. 686) umgelagert.

cis-α.γ-Bis-phenylnitrosamino-α-butylen $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. EIBNER, *A.* **318**, 69. — *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. cis-α.γ-Dianilino-α-butylen (S. 552) unter Kühlung in der berechneten Menge Salzsäure, verdünnt mit der 10-fachen Menge Wasser und gibt unter Eiskühlung eine Lösung von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ hinzu (EIBNER, *B.* **29**, 2977). — Aus mikroskopischen Prismen bestehendes, glänzendes, hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol + Äther). F: 120°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt findet nur geringe Umwandlung in die isomere trans-Verbindung statt.

trans-α.γ-Bis-phenylnitrosamino-α-butylen $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. EIBNER, *A.* **318**, 62. — *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. trans-α.γ-Dianilino-α-butylen (S. 552) unter Kühlung in der berechneten Menge Salzsäure, verdünnt mit der 10-fachen Menge Wasser und gibt unter Eiskühlung eine Lösung von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ hinzu (EIBNER, *B.* **29**, 2977). — Aus mikroskopischen Prismen bestehendes hellgelbes, glitzerndes Krystallpulver (aus Benzol + Äther). F: 161°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

β-Oxy-α.γ-bis-phenylnitrosamino-propan, N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-β-oxy-trimethylendiamin $C_{15}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Mischen einer Lösung des salzsauren β-Oxy-α.γ-dianilino-propans (S. 553) mit einer wäßr. KNO_2-Lösung (FAUCONNIER, *C. r.* **107**, 251; *J.* **1888**, 1064). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°.

N-Nitroso-derivat des Anilinoformyl-glycin-anilids $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus [N-Anilinoformyl-glycin]-anilid (S. 556) in Eisessig durch Einleiten von N_2O_3 bei guter Kühlung (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 250). — Gelbliches Pulver. Schmilzt bei 131° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol oder Äther unter Braunfärbung und Zersetzung. — Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion.

α.α'-Bis-phenylnitrosamino-bernsteinsäure $C_{16}H_{14}O_6N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 11,5 g α.α'-dianilino-bernsteinsaurem Natrium (S. 561) in 575 g Wasser mit einer konz. Lösung von 4,6 g $NaNO_2$ und läßt unter Rühren 18,7 g 26%ige Salzsäure, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, langsam zutropfen (REISSERT, *B.* **26**, 1764). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 142,5°. — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen α.α'-Dianilino-bernsteinsäure und eine Verbindung $C_{16}H_{15}O_4N_3$ $\left(\text{vielleicht } NH\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2H \\ \diagdown N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}\right)$ [Amorph. Schmilzt bei 95° unter Zersetzung].

e) Kuppelungsprodukte aus Anilin und Salpetersäure.

N-Nitro-anilin, Phenylnitramin, Diazobenzolsäure $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-anilin, Methylphenylnitramin $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 5 g Phenylnitramin (Diazobenzolsäure), gelöst in 8 g Methylalkohol, mit einer Lösung von 0,8 g Natrium in 8 g Methylalkohol und 5,5 g CH_3I; man erwärmt schließlich einige Stunden auf dem Wasserbad (BAMBERGER, *B.* **27**, 366). Bei der Einw. von Benzoylnitrat $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NO_2$ (Bd. IX, S. 181) auf Methylanilin in Petroläther unter Kühlung (FRANCIS, *Soc.* **89**, 3; BUTLER, *B.* **39**, 3804). — Nadeln oder Blättchen (aus Äther). Monoklin(?) (GRUBENMANN, *B.* **27**, 368; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 170). F: 38,5—39,5°; mit Dampf fast unzersetzt flüchtig; sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin (BA., *B.* **27**, 367). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure entstehen Methylphenylnitrosamin $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_3$, dann N-Methyl-N-phenyl-hydrazin, Methylanilin und NH_3 (BA., *B.* **27**, 371). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf die alkoholisch-wäßrige Lösung entstehen N-Methyl-N-phenyl-hydrazin (BA., EKBCRANTZ, *B.* **29**, 2414 Anm. 2; E., *Öf. Sv.* **1896**, 643) und Methylanilin (E.). Beim Kochen mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge am Rückflußkühler entstehen Anilin, HNO_2 und Ameisensäure (BA., *B.* **30**, 1251). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen N-Methyl-2-nitro-anilin, N-Methyl-4-nitro-anilin und Methylanilin (BA., *B.* **27**, 368). Dieselbe Reaktion erfolgt beim Einleiten von HCl in die Lösung des Methylphenylnitramins in mit etwas absol. Äther versetztem Ligroin bei 0° (BA., *B.* **27**, 369).

f) Kuppelungsprodukte aus Anilin und phosphoriger Säure.

Phosphorigsäure-dianilid $C_{12}H_{13}ON_2P = (C_6H_5\cdot NH)_2P\cdot OH$. Über ein als Phosphorigsäure-dianilid beschriebenes Ptodukt s. JACKSON, MENKE, *Am.* **6**, 93; vgl. dagegen LEMOULT, *C. r.* **136**, 1223.

Phosphorigsäure-trianilid $C_{18}H_{18}N_3P = (C_6H_5\cdot NH)_3P$. Über ein als Trihydrochlorid des Phosphorigsäure-trianilids $C_{18}H_{18}N_3P + 3HCl$ beschriebenes Produkt s. TAIT, *L'Institut* **33** [1865], 254; *Z.* **1865**, 648; *J.* **1865**, 411; vgl. dagegen JACKSON, MENKE, *Am.* **6**, 89; LEMOULT, *C. r.* **136**, 1223.

Verbindung $C_{18}H_{19}ON_3ClPPt = (C_6H_5\cdot NH)_3P + PtCl\cdot OH$(?). *B.* Aus der Verbindung $C_{24}H_{26}N_4Cl_3PPt$ (s. u.) durch Kochen mit Wasser (QUESNEVILLE, *Moniteur scientifique* [3] **6** [1876], 668; *J.* **1876**, 298). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{24}H_{25}O_2N_4ClP_2Pt = (C_6H_5\cdot NH)_3P + C_6H_5\cdot NH\cdot PO + PtCl\cdot OH$ (?). *B.* Aus Anilin und Platinchlorür-bis-phosphortrichlorid $PtCl_2\cdot 2PCl_3$ in Benzol und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (QU., *Moniteur scientifique* [3] **6** [1876], 671; *J.* **1878**, 299).

Verbindung $C_{24}H_{26}N_4Cl_3PPt = (C_6H_5\cdot NH)_3P + C_6H_5\cdot NH_2 + HCl + PtCl_2$ (?). *B.* Aus Anilin und der Verbindung Platinchlorür-Phosphortrichlorid $PtCl_2\cdot PCl_3$ in Benzol (QU., *Moniteur scientifique* [3] **6** [1876], 668; *J.* **1876**, 298).

Phosphorigsäure-dichlorid-methylanilid, „Methylanilin-N-chlorphosphin" $C_7H_8NCl_2P = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot PCl_2$. *B.* Man läßt 2 Mol.-Gew. Methylanilin zu etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_3 unter Kühlen und Ausschluß von Feuchtigkeit zutropfen (MICHAELIS, *A.* **326**, 220). — Farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Kp: 251°; Kp_{10}: 138° bis 140°. Leicht löslich in Äther und Benzol. Wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

Phosphorigsäure-dichlorid-äthylanilid, „Äthylanilin-N-chlorphosphin" $C_8H_{10}NCl_2P = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot PCl_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **326**, 220, 222). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 143°.

Phosphorigsäure-mono-diphenylamid (?) $C_{12}H_{12}O_2NP = (C_6H_5)_2NP(OH)_2$ (?). *B.* Aus Diphenylamin durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge PCl_3 im geschlossenen Rohr bei 250° und Auskochen des Rohrinhalts mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **326**, 222; vgl. M., SCHENK, *A.* **260**, 39). — Nadeln. F: 224°; leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther (M.). — Verliert bei 100—105° ein Mol. H_2O (M.).

Dimeres Phosphorigsäure-äthylester-anil, dimerer „Phosphazobenzoläthylester" $C_{16}H_{20}O_2N_2P_2 = [C_6H_5\cdot N:P\cdot O\cdot C_2H_5]_2 = C_6H_5\cdot N{<}\begin{smallmatrix}P(O\cdot C_2H_5)\\P(O\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}{>}N\cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147. — *B.* Beim Schütteln von dimerem Phosphorigsäurechlorid-anil (S. 587), gelöst in Benzol, mit trocknem Natriumäthylat (MICHAELIS, SCHROETER, *B.* **27**, 496). — Dickflüssig (M., SCH.).

Dimeres Phosphorigsäure-phenylester-anil, dimerer „Phosphazobenzolphenylester" $C_{24}H_{20}O_2N_2P_2 = [C_6H_5\cdot N:P\cdot O\cdot C_6H_5]_2 = C_6H_5\cdot N<{P(O\cdot C_6H_5) \atop P(O\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147. — *B.* Beim Schütteln von Phenolnatrium mit einer Lösung von dimerem Phosphorigsäure-chlorid-anil (s. u.) in Benzol; man erwärmt zuletzt gelinde (M., SCH., *B.* **27**, 495). — Prismen (aus Benzol). F: 189—190°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte, leichter löslich in heißem Benzol. — Wird von konz. Salzsäure leicht in Phenol, salzsaures Anilin und phosphorige Säure übergeführt.

Dimeres Phosphorigsäure-benzylester-anil, dimerer „Phosphazobenzolbenzylester" $C_{26}H_{24}O_2N_2P_2 = [C_6H_5\cdot N:P\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5]_2 = C_6H_5\cdot N<{P(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5) \atop P(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147. — *B.* Beim Schütteln von dimerem Phosphorigsäure-chlorid-anil (dimerem Phosphazobenzolchlorid), gelöst in Benzol, mit Natriumbenzylat (MICHAELIS, SCHROETER, *B.* **27**, 496). — Löst man das Reaktionsprodukt in feuchtem Äther und krystallisiert das sich allmählich ausscheidende Krystallpulver aus Benzol + Äther um, so erhält man Krystalle der Zusammensetzung $C_{26}H_{24}O_2N_2P_2 + 4H_2O$ vom Schmelzpunkt 105°, in Wasser mit saurer Reaktion sehr leicht löslich (M., SCH.).

Dimeres Phosphorigsäure-chlorid-anil, dimeres „Phosphazobenzolchlorid" $C_{12}H_{10}N_2Cl_2P_2 = [C_6H_5\cdot N:PCl]_2 = C_6H_5\cdot N<{PCl \atop PCl}>N\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (MICHAELIS, SCHROETER, *B.* **27**, 492; vgl. M., *A.* **326**, 147). *B.* Bei 40—48-stdg. Kochen von 70 g reinem, trocknem salzsaurem Anilin mit 350 g PCl_3; die filtrierte Lösung wird im Vakuum aus dem Salzwasserbade abdestilliert und der mit Petroläther gewaschene Rückstand aus wenig heißem Benzol umkrystallisiert (MICHAELIS, SCHROETER, *B.* **27**, 491). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 136—137° (im zugeschmolzenen Rohr) (M., SCH.). Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt (M., SCH.). Schwer löslich in Äther, mäßig in kaltem Benzol, leicht in $CHCl_3$ (M., SCH.). — Beim Einleiten von trocknem HCl in die Benzollösung entstehen salzsaures Anilin und PCl_3 (M., SCH.). Zersetzt sich an feuchter Luft in phosphorige Säure und salzsaures Anilin (M., SCH.). Gibt mit Phenol Phosphorigsäuretriphenylester und salzsaures Anilin, mit Phenolnatrium dimeres Phosphorigsäure-phenylester-anil (s. o.) (M., SCH.), mit Anilin dimeres Phosphorigsäure-anilid-anil (s. u.) (M., SCH.).

Dimeres Phosphorigsäure-anilid-anil, dimeres N.N'-Diphenyl-phosphorigsäureamidin, dimeres „Phosphazobenzolanilid" $C_{24}H_{22}N_4P_2 = [C_6H_5\cdot N:P\cdot NH\cdot C_6H_5]_2 = C_6H_5\cdot N<{P(NH\cdot C_6H_5) \atop P(NH\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147. — *B.* Beim Erwärmen von dimerem Phosphorigsäure-chlorid-anil (s. o.) in Benzol mit Anilin (M., SCHROETER, *B.* **27**, 494). — Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in Essigester (M., SCH.). Erwärmt man die Verbindung mit Anilin, fällt die Lösung mit Äther, löst den krystallinischen Niederschlag in Alkohol und versetzt mit Wasser, so erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}ON_2P$, die aus verd. Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 152—153° krystallisiert (M., SCH.).

g) Kuppelungsprodukte aus Anilin und Phosphorsäure.

Phosphorsäure-monomethylester-monoanilid, Anilin-N-phosphinsäure-monomethylester $C_7H_{10}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus Phosphorsäure-methylester-chlorid-anilid und Barytwasser (CAVEN, *Soc.* **81**, 1374). — Die freie Säure wurde nicht erhalten. — $Ba(C_7H_9O_3NP)_2 + 7H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

Phosphorsäure-monoäthylester-monoanilid, Anilin-N-phosphinsäure-monoäthylester $C_8H_{12}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bariumsalz entsteht bei Einw. von Barytwasser auf Phosphorsäure-äthylester-chlorid-anilid (CAVEN, *Soc.* **81**, 1371). — Die freie Säure ist unbeständig. — $Ba(C_8H_{11}O_3NP)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Bildet in trocknem Zustand ein kreidiges Pulver. Zersetzt sich wenig über 130°.

Phosphorsäure-diäthylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phosphorsäure-dichlorid-anilid (S. 589) mit absol. Alkohol (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2572). — Blätter (aus Äther). F: 93°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser.

Phosphorsäure-monophenylester-monoanilid, Anilin-N-phosphinsäure-monophenylester $C_{12}H_{12}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-phenylester-chlorid-anilid durch Lösen in Alkalilauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **326**, 225). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $AgC_{12}H_{11}O_3NP$.

Phosphorsäure-äthylester-phenylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-äthylester-phenylester $C_{14}H_{16}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_6H_5$.

a) Präparat von Morel. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-phenylester-chlorid (Bd. VI, S. 179) und Anilin in Alkohol (MOREL, *Bl.* [3] **21**, 495). — Nadeln. F: 143° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Wasser, Äther und Chloroform.

b) Präparat von Michaelis. *B.* Beim Verdunsten einer alkoh. Lösung von Phosphorsäure-phenylester-chlorid-anilid (MICHAELIS, *A.* **326**, 226). — Nadeln. F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther usw. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien.

Phosphorsäure-diphenylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{18}H_{16}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man läßt ein Gemenge gleicher Gewichtsteile Phenol und Anilin auf PCl_5 tropfen, wäscht das Produkt mit Wasser, schüttelt abwechselnd mit Natronlauge und mit konz. Salzsäure und krystallisiert schließlich aus Alkohol um (WALLACH, HEYMER, *B.* **8**, 1235). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-anilid (S. 589) mit 2 Mol.-Gew. wasserfreiem Phenol auf 200° (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2573). Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäuretriphenylesterdichlorid (Bd. VI, S. 179) und 4 Mol.-Gew. Anilin in Benzol, neben salzsaurem Anilin und Diphenylamin (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 149, 151). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 127—129° (W., H.), 129° (M., SCH.; A., G.). Äußerst schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (W., H.), Aceton und Benzol (A., G.); unlöslich in Säuren und Alkalien (W., H.). — Zerfällt bei der Destillation unter Abgabe von Phenol und Anilin (W., H.).

Phosphorsäure-di-o-tolylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-di-o-tolylester $C_{20}H_{20}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-tri-o-tolylester-dichlorid (Bd. VI, S. 358) und 4 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 157). — Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 126—127°.

Phosphorsäure-phenylester-m-tolylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-phenylester-m-tolylester $C_{19}H_{18}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. in Benzol suspendiertem m-Kresolnatrium in eine heiße benzolische Lösung von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-phenylester-chlorid-anilid (MICHAELIS, *A.* **326**, 227). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Phosphorsäure-di-m-tolylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-di-m-tolylester $C_{20}H_{20}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-tri-m-tolylester-dichlorid (Bd. VI, S. 381) und 4 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 156). — Prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 82°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Petroläther.

Phosphorsäure-di-p-tolylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-di-p-tolylester $C_{20}H_{20}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-anilid und 2 Mol.-Gew. p-Kresol bei 220° (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2573). Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-tri-p-tolylester-dichlorid (Bd. VI, S. 401) und 4 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (AUTENRIETH, GEYER, *B.* **41**, 155). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (M., SCH.), 125° (A., G.).

Phosphorsäure-di-β-naphthylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-di-β-naphthylester $C_{26}H_{20}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-tri-β-naphthylester-dichlorid (Bd. VI, S. 648) und 4 Mol. Gew. Anilin in Chloroform (AU., G., *B.* **41**, 158). — Prismen und Nadeln (aus Alkohol). F: 193—195°.

Phosphorsäure-methylester-chlorid-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-methylester-chlorid $C_7H_9O_2NClP = C_6H_5\cdot NH\cdot POCl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-methylester-dichlorid (Methylphosphorsäuredichlorid) (Bd. I, S. 286) und Anilin in Benzol (CAVEN, *Soc.* **81**, 1373). — Nadeln (aus Petroleum). F: 82—83°. Löslich in verd. Alkalien unter Bildung von Salzen des Phosphorsäure-monomethylester-monoanilids (S. 587).

Phosphorsäure-äthylester-chlorid-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-äthylester-chlorid $C_8H_{11}O_2NClP = C_6H_5\cdot NH\cdot POCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid (Äthylphosphorsäuredichlorid) (Bd. I, S. 332) und Anilin in Äther (C., *Soc.* **81**, 1371). — Pyramiden. F: 61—62°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Wasser unter Abscheidung von salzsaurem Anilin zersetzt.

Phosphorsäure-phenylester-chlorid-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-phenylester-chlorid $C_{12}H_{11}O_2NClP = C_6H_5\cdot NH\cdot POCl\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 179) auf Zusatz von 2 Mol.-Gew. Anilin in Äther oder beim 4-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin auf 160° (MICHAELIS, *A.* **326**, 224). Aus Phosphorsäure-dichlorid-anilid (S. 589) und Phenolnatrium in Benzol (M., *A.* **326**, 225). — Nadeln. F: 137°. Leicht löslich in Benzol und Äther. Löslich in verd. Alkali unter Bildung von Phosphorsäure-monophenylester-monoanilid (S. 587).

Phosphorsäure-dichlorid-anilid, „Anilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_6ONCl_2P = C_6H_5\cdot NH\cdot POCl_2$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch und kryoskopisch in Benzol bestimmt (ODDO, *G.* **26** II, 338.) — *B.* Beim Erwärmen von trocknem salzsaurem Anilin mit $POCl_3$ und etwas Benzol; man fällt durch Ligroin (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **26**, 2939). Aus 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Benzol (CAVEN, *Soc.* **81**, 1366). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 93—94° (C.). Destilliert nicht unzersetzt (M., SCH.). — Liefert beim eintägigen Erhitzen auf 160—170° neben HCl und $POCl_3$ dimeres Phosphorsäure-anilid-anil (S. 594) (MICHAELIS, *A.* **326**, 224). Löst sich bei guter Kühlung in verd. Kalilauge unverändert (C.). In NH_3 löslich unter Bildung des Ammoniumsalzes des Phosphorsäure-monoamid-monoanilids (s. u.) (C.).

Phosphorsäure-monoamid-monoanilid $C_6H_9O_2N_2P = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-anilid (s. o.) durch Auflösen in wäßr. Ammoniak-Lösung und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure (CAVEN, *Soc.* **81**, 1367). — Rhomboidische Platten. F: 157—158°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Phosphorsäure-äthylester-amid-anilid $C_8H_{13}O_2N_2P = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-chlorid-anilid (S. 588) und trocknem NH_3 in Äther (CAVEN, *Soc.* **81**, 1371). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 127°. Die wäßr. Lösung ist gegen Lackmus neutral. Wird durch warme verdünnte Säure zersetzt.

Phosphorsäure-dianilid, „Dianilin-N-phosphinsäure" $C_{12}H_{13}O_2N_2P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot OH$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-dianilid durch Lösen in Alkalilauge (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2574). Man gießt allmählich 2 Tle. Anilin in 1 Tl. $POCl_3$, erhitzt, bis die Masse wieder flüssig geworden ist, wäscht mit Wasser und behandelt das entstandene Phosphorsäure-chlorid-dianilid (s. u.) mit Natronlauge; aus der Lösung fällt man das Phosphorsäure-dianilid mit Salzsäure aus (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 339). Entsteht neben Phosphorsäuretrianilid (S. 590), beim Schütteln von Anilin mit $POCl_3$ in Sodalösung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2104). — Blättchen (A., R.). F: 213° (M., SCH.), 214—216° (A., R.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig (M., v. S.). In noch feuchtem Zustand leicht löslich in Alkohol und Aceton, nach dem Trocknen bei 100° darin nur wenig löslich, schwer löslich in Äther und Petroläther, fast unlöslich in Chloroform (A., R.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser und schneller mit Säuren — aber nicht beim Kochen mit Natronlauge — in Anilin und Phosphorsäure (M., SCH.; A., R.). — $Cu(C_{12}H_{12}O_2N_2P)_2$. Hellblaue Tafeln. Löslich in viel heißem Wasser (M., SCH.). — Silbersalz. Weißer Niederschlag (M., v. S.).

Phosphorsäure-äthylester-dianilid, „Dianilin-N-phosphinsäureäthylester" $C_{14}H_{17}O_2N_2P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Phosphorsäure-chlorid-dianilid (s. u.) in eine alkoh. Lösung von Natriumalkoholat (MICHAELIS, *A.* **326**, 246). Aus Anilin und Phosphorsäure-äthylester-dichlorid (Äthylphosphorsäuredichlorid) (Bd. I, S. 332) (M., *A.* **326**, 247). — Wasserhelle Tafeln. F: 114° bezw. 117°. — Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, beständig gegen Alkalien.

Phosphorsäure-phenylester-dianilid, „Dianilin-N-phosphinsäurephenylester" $C_{18}H_{17}O_2N_2P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-chlorid-dianilid (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Phenol (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2575; MI., SILBERSTEIN, *B.* **26**, 721; *A.* **326**, 247). Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol.-Gew. dimerem Phosphorsäure-anilid-anil (S. 594) und 2 Mol.-Gew. Phenol (MI., SI.). Aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 179) und Anilin (MI., NATHANSON, *A.* **326**, 248). — Krystalle. Die Schmelzpunkt-Angaben für Phosphorsäure-phenylester-dianilid weichen voneinander stark ab, und zwar nicht nur für nach verschiedenen Verfahren, sondern zum Teil auch für nach gleichen Verfahren hergestellte Präparate; es finden sich folgende Angaben: F: 125° (MI., SCH., *B.* **27**, 2575), 165° (MI., SI., *B.* **26**, 720), 169° (MI., NA., *A.* **326**, 248), 179,5° (MI., NA., *A.* **326**, 248), 126° (AUTENRIETH, MEYER, *B.* **58** [1925], 846), 125° (AU., HEFNER, *B.* **58**, 2155).

Phosphorsäure-[4-chlor-phenylester]-dianilid, „Dianilin-N-phosphinsäure-[p-chlor-phenyl]-ester" $C_{18}H_{16}O_2N_2ClP = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-dianilid und p-Chlor-phenol-natrium (MICHAELIS, *A.* **326**, 249). Aus Phosphorsäure-[4-chlor-phenyl]-ester-dichlorid (Bd. VI, S. 188) und Anilin (M.). — F: 167—168°.

Salolphosphorsäure-dianilid $C_{25}H_{21}O_4N_2P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 4 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Salolphosphorsäuredichlorid (Bd. X, S. 80) (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2177). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und $CHCl_3$.

Phosphorsäure-chlorid-dianilid, „Dianilin-N-oxychlorphosphin" $C_{12}H_{12}ON_2ClP = (C_6H_5\cdot NH)_2POCl$. Molekulargewichtsbestimmungen: ODDO, *G.* **26** II, 339. — *B.* Bei 48 Stdn. langem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2574). Durch Verreiben des Natriumsalzes des Phosphorsäure-dianilids

mit PCl_5 (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2105). — *Darst.* Man rührt 2 Mol.-Gew. trocknes, gepulvertes, salzsaures Anilin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ mit einem diesem gleichen Volumen trocknen Xylols zum Brei an, erhitzt zuerst 40 Stdn. auf dem Wasserbad, dann noch so lange auf 150°, bis ein klares hellgelbes Öl entstanden ist, und kocht das Produkt mit Wasser aus (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **26**, 720; *A.* **326**, 245). — Nadeln (aus Xylol). F: 174° (M., SCHU.; M., SI.), 171—172° (O.), 159° (A., R.). Leicht löslich in Alkohol (M., SI., *A.* **326**, 246). Ist nach M., SI. (*A.* **326**, 246) schwer löslich, nach A., R. sehr leicht löslich in Chloroform und Äther. Geht beim Erhitzen unter HCl-Entwicklung in dimeres Phosphorsäure-anilid-anil (S. 594) über (M., SI.).

Phosphorsäure-chlorid-anilid-benzoylamid $C_{13}H_{12}O_2N_2ClP = C_6H_5\cdot NH\cdot POCl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Schütteln von 4,8 g Phosphorsäure-dichlorid-benzoylamid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot POCl_2$ (Bd. IX, S. 269), in 50 ccm absol. Äther suspendiert, mit 7 g Anilin (TITHERLEY, WORRALL, *Soc.* **65**, 1152). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Ziemlich löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform. — Löst sich in Alkali unter Zersetzung. Anilin spaltet HCl ab unter Bildung von N-Phenyl-N'-benzoyl-phosphorsäureamidin.

N-Phenyl-N'-benzoyl-phosphorsäureamidin $C_{13}H_{11}O_2N_2P = C_6H_5\cdot NH\cdot PO{:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N{:}PO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope oder dimere Formen. *B.* Aus 5 g Phosphorsäure-dichlorid-benzoylamid, in 30 ccm Wasser suspendiert, beim Verreiben mit 8 g Anilin (TITHERLEY, WORRALL, *Soc.* **65**, 1152). Aus Phosphorsäure-chlorid-anilid-benzoylamid und Anilin (T., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CCl_4, ziemlich in Aceton, Chloroform, Methylalkohol. Unlöslich in Sodalösung. Wird aus der Lösung in verd. Natronlauge durch Säuren wieder gefällt.

N-Phenyl-N'-[α-phenylimino-benzyl]-phosphorsäureamidin bezw. **N-Phenyl-N'-[α-anilino-benzal]-phosphorsäureamidin** $C_{19}H_{16}ON_3P = C_6H_5\cdot NH\cdot PO{:}N\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N{:}PO\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope oder dimere Formen. *B.* Man läßt Benzamid und PCl_5 in Gegenwart von etwas Benzol bei 50° reagieren und behandelt das entstandene ölige Reaktionsprodukt mit Anilin in Benzol (TITHERLEY, WORRALL, *Soc.* **65**, 1154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227—228°. Ziemlich löslich in Aceton, schwer in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, CCl_4.

Phosphorsäure-dimethylamid-dianilid $C_{14}H_{18}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4,6 g Anilin und 2 g Phosphorsäure-dichlorid-dimethylamid (Bd. IV, S. 87) (MICHAELIS, *A.* **326**, 180). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196°. Unlöslich in Äther, löslich in heißem Alkohol.

Phosphorsäure-äthylamid-dianilid $C_{14}H_{18}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-äthylamid (Bd. IV, S. 131) in Äther und 4 Mol.-Gew. Anilin unter Abkühlung (M., *A.* **326**, 173). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich beständig gegen verd. Säuren und Alkalien.

Phosphorsäure-diäthylamid-dianilid $C_{16}H_{22}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-diäthylamid (Bd. IV, S. 131) und 4 Mol.-Gew. Anilin (M., *A.* **326**, 184). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°.

Phosphorsäure-propylamid-dianilid $C_{15}H_{20}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-propylamid in Äther und 4 Mol.-Gew. Anilin (M., *A.* **326**, 173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°.

Phosphorsäure-dipropylamid-dianilid $C_{18}H_{26}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid in Äther und 4 Mol.-Gew. Anilin (M., *A.* **326**, 173, 185). — Nädelchen. F: 220°.

Phosphorsäure-isobutylamid-dianilid $C_{16}H_{22}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-isobutylamid in Äther und 4 Mol.-Gew. Anilin (M., *A.* **326**, 173, 174). — F: 207°.

Phosphorsäure-diisobutylamid-dianilid $C_{20}H_{30}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-diisobutylamid in Äther und 4 Mol.-Gew. Anilin (M., *A.* **326**, 173, 186). — Nadeln. F: 202°.

Phosphorsäure-n-amylamid-dianilid $C_{17}H_{24}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-n-amylamid in Äther und 4 Mol.-Gew. Anilin (M., *A.* **326**, 173, 174). — F: 117°.

Phosphorsäure-trianilid, „Trianilin-N-phosphinoxyd" $C_{18}H_{18}ON_3P = (C_6H_5\cdot NH)_3PO$. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in absol. Alkohol bestimmt (ODDO, *G.* **26** II, 341). — *B.* Man gießt 55 Tle. (6 Mol.-Gew.) Anilin langsam zu 16 Tln. (1 Mol.-Gew.)

$POCl_3$, erwärmt das Reaktionsprodukt und zieht das entstandene salzsaure Anilin mit Wasser aus (SCHIFF, *A.* **101**, 302; MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 335). Bei der Einw. von 6 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in wasserfreier Benzollösung (ODDO, *G.* **29** II, 341). Durch Schütteln von Anilin in Gegenwart von Sodalösung mit $POCl_3$, neben Phosphorsäure-dianilid (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2103). Zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g Anilin in 250 ccm Benzol fügt man 250 ccm einer kalt gesättigten Lösung von PCl_5 in Benzol und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (GILPIN, *Am.* **27**, 446; LEMOULT, *C. r.* **139**, 206, 207; *Bl.* [3] **35**, 67). Durch Einw. von alkoh. Alkalilauge auf das Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid (S. 592) (LEMOULT, *C. r.* **139**, 206; *Bl.* [3] **35**, 50). Aus Phosphorsäure-dichlorid-anilid (S. 589) und Anilin oder aus Phosphorsäure-chlorid-dianilid und Anilin (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2575). Bei 6-stdg. Erhitzen von dimerem Phosphorsäure-anilid-anil (S. 594) mit Wasser auf 150° (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 721; MICHAELIS, HOCHHUT, *A.* **407** [1915], 311). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (ARZRUNI, *A.* **229**, 336; SPENCER, *Am.* **27**, 447; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 279). F: 208° (M., SI.), 208—210° (G.), 212—213° (O.), 212—215° (A., R.). Sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol; unlöslich in Wasser, Natronlauge und verd. Salzsäure (M., v. So.). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 2458,3 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **149**, 556). — Zerfällt beim Erhitzen in Anilin und dimeres Phosphorsäure-anilid-anil (M., SI., *A.* **326**, 145). Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert (M., v. So.). Reagiert nicht mit wäßr. Kalilauge; ist auch beständig gegen alkoh. Kalilauge und beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 175°; rauchende Salpetersäure zersetzt die Verbindung, ebenso konz. Schwefelsäure; mit letzterer entsteht Sulfanilsäure (G.).

Verbindung von Phosphorsäure-trianilid mit Anilin $C_{18}H_{18}ON_3P + C_6H_7N$, vielleicht $(C_6H_5\cdot NH)_4P\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Phosphorsäure-trianilid mit Anilin (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 722). — Säulen. F: 180°. Zerfällt beim Krystallisieren aus Alkohol allmählich, mit Säuren sofort in Anilin und Phosphorsäure-trianilid.

Phosphorsäure-dianilid-[dichloracetyl-amid] $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl_2P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-[dichloracetyl-amid] (N-Dichloracetyl-phosphamidsäuredichlorid) (Bd. II, S. 205) und Anilin in Äther (STEINKOPF, *B.* **41**, 3580). Aus Phosphorsäure-dichlorid-[α.β.β-trichlor-äthylidenamid] (α.β.β-Trichloräthyliden-phosphamidsäuredichlorid) (Bd. II, S. 205), gelöst in Ligroin, durch Einw. von Anilin, gelöst in Äther, und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (ST.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220°. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin.

Phosphorsäure-dianilid-[trichloracetyl-amid] $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-[tetrachloräthylidenamid] (Tetrachloräthyliden-phosphamidsäure-dichlorid) (Bd. II, S. 212), gelöst in Ligroin, durch Einw. von Anilin, gelöst in Äther, und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (STEINKOPF, *B.* **41**, 3585). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°. Löslich in Äther, Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heißem Benzol, kaum löslich in Ligroin.

Phosphorsäure-dianilid-nitril $C_{12}H_{12}N_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PN$ [1]). *B.* Man digeriert das Phosphorstickstoffchlorid $(PNCl_2)_3$ bei 100° mit Anilin, wäscht das Produkt erst mit Wasser, dann mit Alkohol und krystallisiert das Ungelöste aus Eisessig um (HOFMANN, *B.* **17**, 1910). — Nadeln. F: 268°.

Phosphorsäure-tetraanilid $C_{24}H_{25}ON_4P = (C_6H_5\cdot NH)_4P\cdot OH$. Vgl. hierzu oben die Verbindung von Phosphorsäuretrianilid mit Anilin.

Acetylphosphorsäure-tetraanilid $C_{26}H_{27}O_2N_4P = (C_6H_5\cdot NH)_4P\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst 5 g Phosphorsäure-trianilid-anil (S. 595) in 10 g Eisessig, kocht die Lösung einige Augenblicke, verdünnt sie mit 50 ccm Benzol, filtriert und versetzt das Filtrat mit 50 ccm Äther (LEMOULT, *C. r.* **141**, 1243). — Krystalle. F: 206—207°.

Propionylphosphorsäure-tetraanilid $C_{27}H_{29}O_2N_4P = (C_6H_5\cdot NH)_4P\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (L., *C. r.* **141**, 1243). — Krystalle. F: 240°.

Anhydrid aus 1 Mol. Phosphorsäure-tetraanilid und 1 Mol. Schwefelsäure $C_{24}H_{25}O_4N_4SP = (C_6H_5\cdot NH)_4P\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid (S. 592) und überschüssiger Schwefelsäure in Alkohol (LEMOULT, *C. r.* **136**, 1667; *Bl.* [3] **35**, 53). — Krystalle.

Anhydrid aus 2 Mol. Phosphorsäure-tetraanilid und 1 Mol. Schwefelsäure $C_{48}H_{48}O_4N_8SP_2 = (C_6H_5\cdot NH)_4P\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot P(NH\cdot C_6H_5)_4$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches (1. I. 1910) erschienenen Arbeit von SCHENCK, RÖMER, *B.* **57**, 1343, 1349.

tetraanilid und Schwefelsäure in Alkohol (L., *C. r.* **136**, 1667; *Bl.* [3] **35**, 52). — F: 312—313°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Nitrylphosphorsäure-tetraanilid $C_{24}H_{24}O_3N_5P = (C_6H_5\cdot NH)_4P\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid und Silbernitrat in Alkohol (L., *C. r.* **136**, 1667; *Bl.* [3] **35**, 51). — Nadeln. F: 240°.

Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid $C_{24}H_{24}N_4ClP = (C_6H_5\cdot NH)_4PCl$. *B.* Durch Behandlung von Anilin mit Phosphorpentachlorid (GILPIN, *Am.* **16**, 357; **27**, 444; LEMOULT, *C. r.* **136**, 1667; *Bl.* [3] **35**, 49). — Prismen. F: 275° (L.). Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (G., *Am.* **16**, 358). — Zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 180° in Anilin und Phosphorsäure (G., *Am.* **16**, 358). — $2C_{24}H_{24}N_4ClP + PtCl_4$ (L.).

Verbindung $C_{42}H_{42}N_7ClP_2 = (C_6H_5\cdot NH)_7P_2Cl$. *B.* Wurde in kleiner Menge erhalten, wenn PCl_5 zu siedendem Anilin gefügt, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen mit wenig kaltem Alkohol kurze Zeit behandelt wurde; aus der alkoh. Lösung erhält man beim Abdampfen die Verbindung (GILPIN, *Am.* **27**, 448). — Krystalle mit 2 Mol. Krystallalkohol, den sie schon an der Luft verlieren. Monoklin prismatisch (SPENCER bei GILPIN; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 279). Die getrocknete Substanz schmilzt bei 192—194°. Scheint beim Kochen in alkoh. Suspension in Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid überzugehen.

Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-anilid, Anilin-N-thiophosphinsäure-O.O-diphenylester $C_{18}H_{16}O_2NSP = C_6H_5\cdot NH\cdot PS(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man fügt Thiophosphorsäure-O.O-diphenylester-chlorid (Bd. VI, S. 181) zu der Suspension von Anilin in 10%iger Natronlauge und digeriert auf dem Wasserbad (AUTENRIETH, HILDEBRAND, *B.* **31**, 1102). — Prismen (aus Alkohol). F: 92°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

Thiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-anilid, Anilin-N-thiophosphinsäure-O.O-di-p-tolylester $C_{20}H_{20}O_2NSP = C_6H_5\cdot NH\cdot PS(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt Thiophosphorsäure-O.O-di-p-tolylester-chlorid (Bd. VI, S. 402) mit verd. Natronlauge und überschüssigem Anilin (AU., H., *B.* **31**, 1108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Thiophosphorsäure-O-phenylester-dianilid $C_{18}H_{17}ON_2SP = (C_6H_5\cdot NH)_2PS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 181) und Anilin in Gegenwart von verd. Natronlauge auf dem Wasserbade (AU., H., *B.* **31**, 1104). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126°.

Thiophosphorsäure-dimethylamid-dianilid $C_{14}H_{18}N_3SP = (C_6H_5\cdot NH)_2PS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3 g Thiophosphorsäure-dichlorid-dimethylamid (Bd. IV, S. 87) und 6.3 g Anilin (MICHAELIS, *A.* **326**, 210). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 209—210°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Thiophosphorsäure-äthylamid-dianilid $C_{14}H_{18}N_3SP = (C_6H_5\cdot NH)_2PS\cdot NH\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 106° (M., *A.* **326**, 203).

Thiophosphorsäure-diäthylamid-dianilid $C_{16}H_{22}N_3SP = (C_6H_5\cdot NH)_2PS\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Thiophosphorsäure-dichlorid-diäthylamid (Bd. IV, S. 132) und 4 Mol.-Gew. Anilin im geschlossenen Rohr bei 120° (M., *A.* **326**, 212). — Nadeln. F: 192°.

Thiophosphorsäure-propylamid-dianilid $C_{15}H_{20}N_3SP = (C_6H_5\cdot NH)_2PS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 116° (M., *A.* **326**, 204).

Thiophosphorsäure-dipropylamid-dianilid $C_{18}H_{26}N_3SP = (C_6H_5\cdot NH)_2PS\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Petroläther). F: 145° (M., *A.* **326**, 212).

Thiophosphorsäure-isobutylamid-dianilid $C_{16}H_{22}N_3SP = (C_6H_5\cdot NH)_2PS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 118° (M., *A.* **326**, 204).

Thiophosphorsäure-trianilid $C_{18}H_{18}N_3SP = (C_6H_5\cdot NH)_3PS$. *B.* Entsteht beim Erwärmen von Anilin mit P_2S_5 auf 150° (KNOP, *B.* **20**, 3353; vgl. RUDERT, *B.* **26**, 568). — Durch Schütteln von Anilin mit $PSCl_3$ in alkal. Lösung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2113). — Krystallisiert aus Eisessig monoklin domatisch, aus Alkohol triklin (KNOP; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 279). F: 153° (K.), 153—154° (A., R.).

Phosphorsäure-diäthylester-methylanilid, Methylanilin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_3NP = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew

Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid (s. u.) in Äther mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol am Rückflußkühler (DANZIGER, Dissertation [Rostock 1897], S. 21). — Flüssigkeit (MICHAELIS, *A.* **626**, 254). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform (D.).

Phosphorsäure-diphenylester-methylanilid, Methylanilin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{19}H_{18}O_3NP = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid und 2 Mol.-Gew. Natriumphenolat in Xylol (DANZIGER, Dissertation [Rostock 1897], S. 22). — Nadeln. F: 50° (MICHAELIS, *A.* **626**, 254).

Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid, „Methylanilin-N-oxychlorphosphin" $C_7H_8ONCl_2P = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot POCl_2$. *B.* Man läßt 3 Mol.-Gew. $POCl_3$ zu 2 Mol.-Gew. Methylanilin unter Kühlung tropfen und erhitzt das Reaktionsprodukt am Rückflußkühler auf 150° (MICHAELIS, *A.* **326**, 253). Aus Phosphorsäure-tetrachlorid-methylanilid (s. den folgenden Artikel) und Wasser (M., *A.* **626**, 221). — Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp: 282°; Kp_{10}: 150—151° (M., *A.* **326**, 253).

Phosphorsäure-tetrachlorid-methylanilid $C_7H_8NCl_4P = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot PCl_4$. *B.* Aus Phosphorigsäure-dichlorid-methylanilid (S. 586) beim Hinzuleiten von Chlor (M., *A.* **326**, 221). — Schwach gelb gefärbte Krystallmasse. Liefert mit Wasser Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid.

Phosphorsäure-monoamid-mono-methylanilid $C_7H_{11}O_2N_2P = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot PO(OH)\cdot NH_2$. *B.* Man schüttelt Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid mit konz. wäßr. Ammoniak und säuert die Lösung unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure an (M., *A.* **626**, 254). — Blättchen. F: 125°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol.

Phosphorsäure-dianilid-methylanilid $C_{19}H_{20}ON_3P = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot PO(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid und Anilin unter Kühlung oder in Äther (M., *A.* **626**, 255). — Nädelchen. F: 192°.

Phosphorsäure-tris-methylanilid, „tertiäres Methylanilin-N-phosphinoxyd" $C_{21}H_{24}ON_3P = [C_6H_5\cdot N(CH_3)]_3PO$. *B.* Man erhitzt 6 Mol.-Gew. Methylanilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 180° (M., *A.* **326**, 256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, kaum löslich in Benzol.

Thiophosphorsäure-dichlorid-methylanilid, „Methylanilin-N-sulfochlorphosphin" $C_7H_8NCl_2SP = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot PSCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Methylanilin und 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., *A.* **326**, 257). Aus Phosphorigsäure-dichlorid-methylanilid und Schwefel im geschlossenen Rohr bei 180° (M.). — Gelbliche, campherartig riechende Flüssigkeit. D^{22}: 1,357.

Phosphorsäure-dichlorid-äthylanilid, „Äthylanilin-N-oxychlorphosphin" $C_8H_{10}ONCl_2P = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot POCl_2$. *B.* Analog der des Phosphorsäuredichlorid-methylanilids (s. o.) (M., *A.* **326**, 253, 255). — Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp_{16}: 159°.

Phosphorsäure-chlorid-anilid-äthylanilid $C_{14}H_{16}ON_2ClP = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot POCl\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man fügt 2 Mol.-Gew. Anilin zu 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-äthylanilid unter Kühlung und erhitzt zuletzt auf dem Wasserbad (M., *A.* **326**, 255). — Prismen. F: 113°. Leicht löslich in Chloroform.

Phosphorsäure-tris-äthylanilid, „tertiäres Äthylanilin-N-phosphinoxyd" $C_{24}H_{30}ON_3P = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)]_3PO$. *B.* Man erhitzt 6 Mol.-Gew. Äthylanilin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 180° (M., *A.* **626**, 256, 257; vgl. auch RUDERT, *B.* **26**, 574). — Leicht zerreibliche, gelbe Masse. F: 162° (M., Privatmitteilung).

Thiophosphorsäure-O.O-diäthylester-äthylanilid, Äthylanilin-N-thiophosphinsäure-O.O-diäthylester $C_{12}H_{20}O_2NSP = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot PS(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylanilid in Äther und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol (OTTENS, Dissert. [Rostock 1699], S. 38). — Flüssig (MICHAELIS, *A.* **326**, 258). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (O.).

Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylanilid, „Äthylanilin-N-sulfochlorphosphin" $C_8H_{10}NCl_2SP = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot PSCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Äthylanilin und 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 257). Aus Phosphorigsäure-dichlorid-äthylanilid und Schwefel im geschlossenen Rohr bei 180° (M.). — Öl mit campherartigem Geruch. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform (OTTENS, Dissert. [Rostock 1899], S. 32).

Phosphorsäure-mono-diphenylamid, Diphenylamin-N-phosphinsäure $C_{12}H_{12}O_3NP = (C_6H_5)_2N\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Auflösen von Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid (S. 594) in heißer Ammoniaklösung (OTTO, *B.* **28**, 614). — Krystallinisch. Äußerst zersetzlich.

Phosphorsäure-diäthylester-diphenylamid, Diphenylamin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{16}H_{20}O_3NP = (C_6H_5)_2N\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen

von Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid (s. u.) mit absol. Alkohol (O., *B.* **28**, 614). — Blättchen. F: 175°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und $CHCl_3$.

Phosphorsäure-diphenylester-diphenylamid, Diphenylamin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{24}H_{20}O_3NP = (C_6H_5)_2N \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. Phenol im geschlossenen Rohr auf 200° (O., *B.* **28**, 614). — Nadeln (aus 96%/igem Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phosphorsäure-di-p-tolylester-diphenylamid, Diphenylamin-N-phosphinsäure-di-p-tolylester $C_{26}H_{24}O_3NP = (C_6H_5)_2N \cdot PO(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid mit 2 Mol.-Gew. p-Kresol im geschlossenen Rohr (O., *B.* **28**, 615). — Blättchen (aus Alkohol). F: 178°.

Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid, „Diphenylamin-N-oxychlorphosphin" $C_{12}H_{10}ONCl_2P = (C_6H_5)_2N \cdot POCl_2$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Diphenylamin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ 12 Stdn. auf 160°, extrahiert das Produkt mit Petroläther und gießt den Auszug zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids in Eiswasser (O., *B.* **28**, 613). — Blätter (aus Petroläther). F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther und Chloroform. — Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht Phosphorsäure-mono-diphenylamid (S. 593).

Phosphorsäure-dianilid-diphenylamid, „Diphenylamin-dianilin-N-phosphinoxyd" $C_{24}H_{22}ON_3P = (C_6H_5)_2N \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid (s. o.) mit 4 Mol.-Gew. Anilin (O., *B.* **28**, 615). — Nadeln (aus Eisessig). F: 232°. Löslich in heißem Eisessig, unlöslich in fast allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Dimeres Salolphosphorsäure-anil $C_{38}H_{28}O_8N_2P_2 = [C_6H_5 \cdot N:PO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5]_2$ $= C_6H_5 \cdot N{<}{PO(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5) \atop PO(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2179; M., *A.* **326**, 147. — *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Salolphosphorsäure-dichlorid (Bd. X, S. 80) mit salzsaurem Anilin und etwas Xylol auf 180° (M., K., *B.* **31**, 2178). — Krystallinische Masse (aus Alkohol oder Benzol). F: 152°; unzersetzt flüchtig (M., K.).

Phosphorsäure-trichlorid-anil $C_6H_5NCl_3P = C_6H_5 \cdot N:PCl_3$ (oder dimere Verbindung; vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147). *B.* Wird durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von PCl_5 mit salzsaurem Anilin auf 170° als weißes Sublimat erhalten (GILPIN, *Am.* **19**, 354). — Äußerst leicht durch Wasser und andere Flüssigkeiten zersetzlich (G.). Liefert mit warmer konz. Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung Sulfanilsäure (G.).

Phosphorsäure-anilid-anil, N.N'-Diphenyl-phosphorsäureamidin, „Oxyphosphazobenzolanilid" $C_{12}H_{11}ON_2P = C_6H_5 \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von $POCl_3$ in Benzol mit 4 Mol.-Gew. Anilin und erhitzt die entstandene Lösung von Phosphorsäure-chlorid-dianilid mit trocknem Ag_2O (CAVEN, *Soc.* **83**, 1048). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 225—226°.

Dimeres Phosphorsäure-anilid-anil, dimeres N.N'-Diphenyl-phosphorsäureamidin, dimeres „Oxyphosphazobenzolanilid" $C_{24}H_{22}O_2N_4P_2 = [C_6H_5 \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ $= C_6H_5 \cdot N{<}{PO(NH \cdot C_6H_5) \atop PO(NH \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C_6H_5$ (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 728; M., *A.* **326**, 147; *A.* **407** [1915], 291) oder ${C_6H_5 \cdot N \atop C_6H_5 \cdot NH}{>}P{<}{O \atop O}{>}P{<}{N \cdot C_6H_5 \atop NH \cdot C_6H_5}$ (ODDO, *G.* **29** II, 340). *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. gepulvertes salzsaures Anilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ unter Zusatz von Xylol erst 15 Stdn. auf 120° und dann auf 150°, erhitzt das Produkt mehrere Stunden mit Wasser, wäscht es mit Wasser und kocht es mit Alkohol und hierauf mit Äther aus (M., S., *B.* **29**, 717). Aus Phosphorsäure-dichlorid-anilid (S. 589) beim eintägigen Erhitzen auf 160—170° (M., *A.* **326**, 224). Beim Erhitzen von Phosphorsäure-chlorid-dianilid (S. 589) (M., S.) oder von Phosphorsäure-trianilid (M., S.). — Pulver. F: 357° (M., S.; M., *A.* **407** [1915], 310), 320—325° (O.). Sehr beständig; unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (M., S.). — Beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 150° entsteht Phosphorsäure-trianilid (M., S.; M., HOCHHUT, *A.* **407** [1915], 311). Zerfällt mit konz. Schwefelsäure in Anilin und Phosphorsäure (M., S.). Bei längerem Erhitzen mit Eisessig entstehen Phosphorsäure-trianilid, Phosphorsäure und Anilin (M., S.). Mit alkoholischer Natriumäthylatlösung entsteht die Verbindung $C_{28}H_{28}O_3N_4P_2$ (S. 595) (M., S.). Mit Phenol entsteht bei 140° die

Verbindung $C_{36}H_{28}O_3N_4P_2$ (s. u.), bei höherer Temperatur Phosphorsäure-phenylester-dianilid (S. 589) (M., S.).

Verbindung $C_{26}H_{28}O_3N_4P_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2PO \cdot N(C_6H_5) \cdot PO(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei allmählichem Eintragen von dimerem Phosphorsäure-anilid-anil in die konz. Lösung von Natrium in absol. Alkohol (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 718; M., *A.* **407** [1915], 293, 311). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 220°. Unlöslich in Wasser und Äther. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert.

Verbindung $C_{30}H_{28}O_3N_4P_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2PO \cdot N(C_6H_5) \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus 10 g dimerem Phosphorsäure-anilid-anil und 30 g Phenol bei 140° (M., S., *B.* **29**, 719; M., *A.* **407** [1915], 293, 311). — Schuppen (aus Alkohol). F: 240°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert.

Phosphorsäure-trianilid-anil $C_{24}H_{23}N_4P = C_6H_5 \cdot N:P(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Das Hydrochlorid, d. i. Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid (S. 592), entsteht durch Einw. von PCl_5 auf überschüssiges Anilin. Das mit angesäuertem Wasser behandelte Reaktionsprodukt wird von Phosphorsäure-trianilid (S. 590) durch kalten Alkohol befreit. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder alkoh. Natriumäthylatlösung auf das Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid entsteht Phosphorsäure-trianilid-anil (LEMOULT, *C. r.* **138**, 1667; *Bl.* [3] **35**, 49, 53). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232°; unlöslich in Wasser; wird in alkoh. Lösung von Wasser in Anilin und Phosphorsäuretrianilid zerlegt (L., *C. r.* **138**, 1667; *Bl.* [3] **35**, 54). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig Acetylphosphorsäure-tetraanilid (S. 591) (L., *C. r.* **141**, 1243).

Dimeres Thiophosphorsäure-O-äthylester-anil, dimerer „Sulfophosphazobenzoläthylester“ $C_{16}H_{20}O_2N_2S_2P_2 = [C_6H_5 \cdot N:PS \cdot O \cdot C_2H_5]_2 = C_6H_5 \cdot N{<}{PS(O \cdot C_2H_5) \atop PS(O \cdot C_2H_5)}{>}N \cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natrium, gelöst in absol. Alkohol, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-anil (s. u.) in Benzol (M., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1240). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206°; schwer löslich in Äther, leichter in Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther (M., K.).

Dimeres Thiophosphorsäure-chlorid-anil, dimeres „Sulfophosphazobenzolchlorid“ $C_{12}H_{10}N_2Cl_2S_2P_2 = [C_6H_5 \cdot N:PSCl]_2 = C_6H_5 \cdot N{<}{PSCl \atop PSCl}{>}N \cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Man erhitzt 30 g wasserfreies salzsaures Anilin mit 80 g $PSCl_3$ 72 Stdn. auf 130° und kocht dann 8 Tage unter Rückfluß (M., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1239). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in monoklinen Nadeln. F: 149° (benzolfrei). Kp_{30}: 280—290° (geringe Zersetzung); leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther (M., K.). — Wird beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalien nicht angegriffen; zerfällt mit konz. Salzsäure bei 150° in salzsaures Anilin, H_3PO_4 und H_2S; mit Natriumäthylat entsteht dimeres Thiophosphorsäure-O-äthylester-anil (s. o.) (M., K.).

Dimeres Thiophosphorsäure-anilid-anil, dimeres N.N'-Diphenyl-thiophosphorsäureamidin, dimeres „Sulfophosphazobenzolanilid“ $C_{24}H_{22}N_4S_2P_2 = [C_6H_5 \cdot N:PS \cdot NH \cdot C_6H_5]_2 = C_6H_5 \cdot N{<}{PS(NH \cdot C_6H_5) \atop PS(NH \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Bei 2—3-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin und 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ auf 130—140° (M., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1241). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227°; ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Alkohol (M., K.).

h) Kuppelungsprodukte aus Anilin und arseniger Säure.

Arsenigsäure-dimethylester-anilid $C_8H_{12}O_2NAs = C_6H_5 \cdot NH \cdot As(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Arsenigsäure-dibromid-anilid (S. 596) mit Natriummethylat und Äther (ANSCHÜTZ, WEYER, *A.* **261**, 290). — Flüssig. Kp_{13}: 55°; siedet nicht ganz unzersetzt bei 159° bis 162°. Wird von Wasser in Anilin, Methylalkohol und arsenige Säure zerlegt.

Arsenigsäure-diäthylester-anilid $C_{10}H_{16}O_2NAs = C_6H_5 \cdot NH \cdot As(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Arsenigsäure-dibromid-anilid oder Arsenigsäure-dichlorid-anilid mit Natriumäthylat und Äther (A., W., *A.* **261**, 290, 291). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 178—181°; siedet unter 12 mm Druck unzersetzt bei 78°.

Arsenigsäure-dichlorid-anilid $C_6H_6NCl_2As = C_6H_5 \cdot NH \cdot AsCl_2$. *B.* Bei allmählichem Eingießen einer Lösung von Anilin in absol. Äther in eine Lösung der äquimolekularen Menge

von $AsCl_3$ in absol. Äther; man kocht kurze Zeit am Kühler und verdampft die klar abgegossene ätherische Lösung; den Rückstand krystallisiert man wiederholt aus absol. Äther um (A., W., *A.* **261**, 282). — Gelbes Krystallpulver (aus Äther). F: 86—87°. Leicht löslich in warmem Äther und $CHCl_3$, schwer in Benzol. Zersetzt sich an feuchter Luft sofort.

Arsenigsäure-dibromid-anilid $C_6H_6NBr_2As = C_6H_5\cdot NH\cdot AsBr_2$. *B.* Analog der des Arsenigsäure-dichlorid-anilids (A., W., *A.* **261**, 288). — Gelbe Kryställchen (aus Äther). F: 111—113°. Äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit. Natriummethylat erzeugt Arsenigsäure-dimethylester-anilid (S. 595).

Arsenigsäure-chlorid-dianilid $C_{12}H_{12}N_2ClAs = (C_6H_5\cdot NH)_2AsCl$. *B.* Beim Eintröpfeln einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. $AsCl_3$ in eine Lösung von 6 Mol.-Gew. Anilin in absol. Äther; man gießt die noch heiße klare Lösung sofort ab, filtriert sie nach einigen Stunden und dampft das Filtrat ein; den Rückstand krystallisiert man wiederholt aus Äther + etwas Anilin um und wäscht ihn zuletzt mit Äther (A., W., *A.* **261**, 285). — F: 127—128°. Fast unlöslich in kaltem Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol, leicht löslich in Anilin. Wird von warmem Wasser rasch zersetzt.

Arsenigsäure-bromid-dianilid $C_{12}H_{12}N_2BrAs = (C_6H_5\cdot NH)_2AsBr$. *B.* Analog der Bildung des vorangehenden Arsenigsäure-chlorid-dianilids (A., W., *A.* **261**, 292). — Kryställchen (aus Äther). Zersetzt sich bei 170—180°. Schwer löslich in Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol.

i) Kuppelungsprodukt aus Anilin und Silicoorthoameisensäure.

Trianilino-silican, Trianilino-monosilan, Silicoorthoameisensäure-trianilid $C_{18}H_{19}N_3Si = (C_6H_5\cdot NH)_3SiH$. *B.* Aus Siliciumchloroform $SiHCl_3$ und Anilin in Benzol (Ruff, *B.* **41**, 3740, 3743). — Nadeln (aus Benzol und CS_2). Zersetzt sich bei 114° unter Anilinabgabe. Ist bei 140° noch nicht ganz geschmolzen. Gegen Feuchtigkeit ziemlich empfindlich. Liefert mit Jodwasserstoff Siliciumjodoform $SiHI_3$.

k) Kuppelungsprodukte aus Anilin und Kieselsäure.

Kieselsäure-dichlorid-dianilid $C_{12}H_{12}N_2Cl_2Si = (C_6H_5\cdot NH)_2SiCl_2$. *B.* Beim Vermischen der Benzollösungen von $SiCl_4$ und von 4 Mol.-Gew. Anilin; man filtriert von Anilinhydrochlorid ab und verdunstet das Filtrat (Harden, *Soc.* **51**, 40; vgl. Harold, *Am. Soc.* **20**, 21). — Scheidet sich amorph ab und ist, einmal ausgeschieden, unlöslich in Benzol; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; wird von kaltem Wasser langsam, von heißem heftig zerlegt in Kieselsäure und salzsaures Anilin (Harden).

Kieselsäure-tetraanilid $C_{24}H_{24}N_4Si = (C_6H_5\cdot NH)_4Si$. *B.* Man gießt allmählich 100 g $SiCl_4$ (gelöst in dem doppelten Vol. Benzol) in 438 g Anilin (vermischt mit dem doppelten Vol. Benzol); man filtriert, destilliert das Filtrat ab, vermischt den Rückstand mit CS_2 und verdunstet die filtrierte Lösung (Reynolds, *Soc.* **55**, 475; vgl. Harold, *Am. Soc.* **20**, 21). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Monoklin prismatisch (Sollas, *Soc.* **55**, 477; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 353). F: 137—138°; 100 ccm der Lösung in CS_2 enthalten bei 14° 21,1 g Substanz; sehr leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther; wird von Alkohol und Wasser sehr langsam zerlegt in Anilin und Kieselsäure; beim Einleiten von HCl in die Benzollösung erfolgt Spaltung in $SiCl_4$ und Anilin (R., *Soc.* **55**, 477). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom in Benzol Kieselsäure-dianilid-[4-brom-anil] (S. 651), neben bromwasserstoffsaurem Anilin (R., *Soc.* **87**, 1870, 1872). Einw. von überschüssigem Brom auf Kieselsäure-tetraanilid s. R., *Soc.* **87**, 1871, 1875.

Verbindung mit Methylsenföl $C_{28}H_{30}N_6S_2Si = (C_6H_5\cdot NH)_4Si + 2CH_3\cdot N:CS$. *B.* Aus Kieselsäuretetraanilid und Methylsenföl (R., *Soc.* **83**, 255). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich beim Erhitzen.

Verbindungen mit Äthylsenföl $C_{27}H_{29}N_5SSi = (C_6H_5\cdot NH)_4Si + C_2H_5\cdot N:CS$. *B.* Aus Kieselsäuretetraanilid und Äthylsenföl in Benzol (R., *Soc.* **83**, 254). — Platten. Verliert bei 100° alles Äthylsenföl. — $C_{30}H_{34}N_6S_2Si = (C_6H_5\cdot NH)_4Si + 2C_2H_5\cdot N:CS$. *B.* Aus Kieselsäuretetraanilid und Äthylsenföl in Benzol (R., *Soc.* **83**, 254). — Nadeln. Verliert bei 100° alles Äthylsenföl.

Verbindung mit Phenylsenföl $C_{38}H_{34}N_6S_2Si = (C_6H_5\cdot NH)_4Si + 2C_6H_5\cdot N:CS$. Prismen (R., *Soc.* **83**, 255).

Kieselsäure-dianilid-bis-äthylphenylthioureid $C_{30}H_{34}N_6S_2Si = [C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_2H_5)-]_2Si(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Kieselsäuretetraanilid und 2 Mol.-Gew. Äthylsenföl beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 160° (R., *Soc.* **83**, 253, 256). — Hellgelbe, nicht krystallisierende, zähe Flüssigkeit. Zersetzt sich in siedendem Benzol in Kieselsäure-dianil und N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff.

Kieselsäure-dianil, Silicodiphenylimid $C_{12}H_{10}N_2Si = C_6H_5 \cdot N:Si:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Kieselsäuretetraanilid im Wasserstoffstrom (neben anderen Produkten) (REYNOLDS, *Soc.* **77**, 836). — Weißes amorphes Pulver. Unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther oder Alkohol (R., *Soc.* **77**, 836). Addiert in Benzol 2 Atome Brom unter Bildung einer Verbindung $C_{12}H_{10}N_2Br_2Si$ (R., *Soc.* **87**, 1871).

Verbindung mit rhodanwasserstoffsaurem Anilin $C_{19}H_{18}N_4SSi = (C_6H_5 \cdot N:)_2Si + C_6H_5 \cdot NH_2 + HSCN$. *B.* Aus Siliciumtetrarhodanid (Bd. III, S. 180) beim Kochen mit Benzol und Anilin, neben Phenylthioharnstoff (REYNOLDS, *Soc.* **89**, 400).

Kieselsäure-dianilid-anil, N.N'.N''-Triphenyl-silicoguanidin $C_{18}H_{17}N_3Si = C_6H_5 \cdot N:Si(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Kieselsäure-tetraanilid im Wasserstoffstrom (neben anderen Produkten) (REYNOLDS, *Soc.* **77**, 837). — Prismen (aus Benzol-Petroläther). F: 230°. Leicht löslich in Benzol.

l) Kuppelungsprodukt aus Anilin und Borsäure.

„Borsäureanilid" $C_6H_7O_3NB_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot B_2O_2 \cdot OH$. Als solches ist vielleicht die Verbindung $C_6H_7N + B_2O_3$ (S. 118) aufzufassen.

Substitutionsprodukte des Anilins.

a) Fluor-Derivate.

Essigsäure-[2-fluor-anilid], 2-Fluor-acetanilid $C_8H_8ONF = C_6H_4F \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren von rohem 2-Fluor-anilin (Gemisch von 2- und 4-Fluor-anilin, erhalten durch Nitrieren von Fluorbenzol und Reduktion des Produktes mit Eisen und Schwefelsäure), neben 4-Fluor-acetanilid; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Petroläther (A. F. HOLLEMAN, *R.* **25**, 330). — Krystalle. F: 80°. Leicht löslich in Benzol und Petroläther.

3-Fluor-anilin, m-Fluor-anilin $C_6H_6NF = C_6H_4F \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von [m-Acetamino-benzol]-diazopiperidin $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NC_5H_{10}$ (Syst. No. 3038) mit Fluorwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* **235**, 266). — Flüssig. Schwer löslich in Wasser. — $2C_6H_6NF + 2HCl + PtCl_4$.

4-Fluor-anilin, p-Fluor-anilin $C_6H_6NF = C_6H_4F \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Fluor-1-nitrobenzol durch Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure (WALLACH, *A.* **235**, 267) bezw. Zinn und Salzsäure (HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 236). — Wie Anilin riechende, ölige Flüssigkeit (W.). Wird im Kältegemisch (feste Kohlensäure + Äther) fest; schmilzt aber sofort wieder bei Zimmertemperatur (W., HEUSLER, *A.* **243**, 223). Kp: 185—189° (W.), 187° (A. F. Ho., B.). D^{25}: 1,153; etwas löslich in Wasser (W.). — Liefert mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure 4-Fluor-3-nitro-anilin (A. F. Ho., B.). — $C_6H_6NF + HCl$. Krystalle (W.). — $2C_6H_6NF + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln; Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (W.).

Essigsäure-[4-fluor-anilid], 4-Fluor-acetanilid $C_8H_8ONF = C_6H_4F \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Fluor-anilin und Essigsäureanhydrid (W., HEU., *A.* **243**, 223; vgl. A. F. Ho., *R.* **25**, 330). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 150° (A. F. Ho.), 150—151° (W., HEU.).

b) Chlor-Derivate.

2-Chlor-anilin, o-Chlor-anilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot NH_2$. *B.* Neben 4-Chlor-anilin bei Elektrolyse eines Gemenges aus Nitrobenzol und rauchender Salzsäure an einer Platinkathode (LÖB, *B.* **29**, 1896). Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, neben 2.4-Dichlor-anilin (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **9**, 109; *A.* **182**, 107; vgl. BEI., KU., Ж. **7**, 17; *A.* **176**, 36), beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Natriumäthylatlösung, neben wenig 2.2'-Dichlor-azobenzol oder mit schwächerer alkoholischer Natriumäthylatlösung, neben wenig 2.2'-Dichlor-azoxybenzol (BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 152, 153, 163; **68**, 208; vgl. FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 455) oder durch Einw. von Na_2S_2 in Alkohol, neben 2.2'-Dinitrodiphenyldisulfid (BLANKSMA, *R.* **26**, 108). Beim Erwärmen von Phenylhydroxylamin mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade in geringer Menge, neben anderen Produkten (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1503). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) auf 1 Mol.-Gew. Anilin in Chloroform, neben 4-Chlor-anilin (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 462). — *Darst.* Zu einer Lösung von Acetanilid in 3—4 Tln. Eisessig fügt man die berechnete Menge einer konzentrierten Chlorkalklösung; aus dem aus 2- und 4-Chlor-acetanilid bestehenden Gemisch wird letzteres durch Krystallisation aus Alkohol möglichst beseitigt; aus der alkoh. Mutterlauge gewinnt man durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure und Dampfdestillation ein 2-Chlor-anilin, welches nur noch wenig 4-Chlor-anilin enthält,

daraus durch Acetylieren und Umkrystallisieren aus Petroläther (mit etwas Benzol) reines 2-Chlor-acetanilid (CHA., OR., *Soc.* **79**, 469). — Zur Trennung des 2-Chlor-anilins von 4-Chlor-anilin vgl. auch BEI., KU., *A.* **176**, 37, 38; JONES, ORTON, *Soc.* **95**, 1058; zur Trennung von 2.4-Dichlor-anilin vgl. Jo., OR.

2-Chlor-anilin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. In festem Zustande existiert es in zwei Formen; die α-Form schmilzt bei —14°; die β-Form bei ca. —3,5° (KNOEVENAGEL, *B.* **40**, 517). Kp: 207° (korr.) (BEI., KU., *A.* **176**, 38); Kp_{760}: 208,8° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 627). Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: KAHL., *Ph. Ch.* **26**, 627. D^0: 1,2338 (BEI., KU., *A.* **176**, 38); D_7^{20}: 1,21253 (KAHL., *Ph. Ch.* **26**, 646). n_α^{20}: 1,58289; n_D^{20}: 1,58951; n_γ^{20}: 1,62270 (KAHL., *Ph. Ch.* **26**, 646). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1358. Grad der Hydrolyse des 2-Chlor-anilin-hydrochlorids: VELEY, *Soc.* **93**, 2127. Wärmetönung bei der Neutralisation des 2-Chlor-anilins mit Salzsäure: LUGININ, Ж. **9**, 191; *B.* **10**, 974; *A. ch.* [5] **17**, 238.

Beim Chlorieren von 2-Chlor-anilin entsteht 2.4-Dichlor-anilin (BEI., KU., *A.* **182**, 108); vgl. auch Reaktion mit N.2.4-Trichlor-acetanilid (s. u.). 2-Chlor-anilin liefert mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 818) oder mit überschüssigem Bromwasser in Gegenwart von Salzsäure (LANGER, *A.* **215**, 115) 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin. Die Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures 2-Chlor-anilin in verdünnter wäßriger Lösung führt zu 2.2'-Dichlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (NIEMENTOWSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1902**, 414; *C.* **1902** II, 938). Die Einw. von nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$) auf 2-Chlor-anilin in Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure unter starker Kühlung liefert 2-Chlor-benzoldiazoniumsalz (Syst. No. 2193) (CAMERON, *Am.* **20**, 236). Bei allmählichem Hinzufügen von Isoamylnitrit zur Lösung des salzsauren 2-Chlor-anilins in absol. Alkohol entsteht 2-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (HIRSCH, *B.* **30**, 1150). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure, gelöst in Schwefelsäure, auf 2-Chlor-anilin in eisgekühlter schwefelsaurer Lösung entsteht ausschließlich 6-Chlor-3-nitro-anilin (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3062). Bei mehrstündigem Erhitzen des sauren Sulfates auf 160° unter 20—30 mm Druck entsteht 3-Chlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 84). 2-Chlor-anilin bildet mit Arsensäure bei 170—200° 3-Chlor-4-amino-phenylarsinsäure (Syst. No. 2325) (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1676). Beim Erhitzen mit Magnesiumpulver entsteht o-Amino-phenylmagnesiumchlorid (Syst. No. 2337) (SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 71). 2-Chlor-anilin gibt beim Erhitzen mit Pentamethylendibromid im geschlossenen Rohr auf 135° α.ε-Bis-[2-chlor-anilino]-pentan (S. 602) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 856, 857). 2-Chlor-anilin gibt mit 33%iger Formaldehydlösung in Alkohol N.N'-Methylen-bis-[2-chlor-anilin] (S. 599) (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 45; FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 493). Beim Erhitzen mit Formaldehyd, alkoh. Kalilauge und Kaliumcyanid bildet sich 2-Chlor-anilinoessigsäure-amid (S. 601) (SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3792). Bei der Einw. von Formaldehyd + schwefliger Säure auf 2-Chlor-anilin entsteht zunächst ein weißer Niederschlag, der beim Erwärmen auf 80—85° in die Sulfonsäure

$$H_2N-C_6H_3(Cl)-CH_2-C_6H_3(Cl)-NH\cdot CH_2(SO_3H)$$

(Syst. No. 1787) übergeht (GEIGY & Co., D. R. P. 148760; *C.* **1904** I, 555; *Frdl.* **7**, 82). 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-anilin gibt bei gelindem Erwärmen mit Formaldehyddisulfitlösung, bereitet aus 1 Mol.-Gew. 40%iger wäßr. Formaldehydlösung + 1 Mol.-Gew. 38%iger Natriumdisulfitlösung, und 1 Mol.-Gew. KCN auf dem Wasserbade 2-Chlor-anilinoessigsäure-nitril (S. 601) (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4082). Zur Umsetzung zwischen o-Chlor-anilin und Estern von in α-Stellung bromierten Säuren vgl. BI., *B.* **30**, 2760; **31**, 3026. 2-Chlor-anilin liefert beim Kochen mit 2-chlor-benzoesaurem Kalium und Isoamylalkohol bei Gegenwart von etwas Kupfer 2'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1894) (ULLMANN, *A.* **355**, 336). 2-Chlor-anilin bildet mit Cyanessigester bei 180—185° nur Cyanessigsäure-[2-chlor-anilid] (S. 600) (PICCININI, DELPIANO, *C.* **1907** I, 336). Bei der Einw. von CS_2 auf 2-Chlor-anilin in Gegenwart von 3%iger Wasserstoffperoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht N.N'-Bis-[2-chlor-phenyl]-thioharnstoff (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4375); CS_2 allein bewirkt die Bildung dieser Verbindung nicht; es entsteht vielmehr ein Öl, welches wahrscheinlich die Verbindung $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot SH + C_6H_4Cl\cdot NH_2$ ist (GROSCH, *B.* **32**, 1088). 2-Chlor-anilin wird durch 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform fast ausschließlich in 2.4-Dichlor-anilin übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). 2-Chlor-anilin reagiert mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure nicht wie 3- und 4-Chlor-anilin (s. d.) (BORSCHE, *B.* **41**, 3888). — Verwendung von 2-Chlor-anilin zur Darstellung eines grünen substantiven Trisazofarbstoffes: GEIGY & Co., D. R. P. 116521; *C.* **1901** I, 151; *Frdl.* **6**, 1006.

Die Lösung von 2-Chlor-anilin in konz. Schwefelsäure zeigt auf Zusatz eines Tropfens verd. Natriumnitritlösung oder verd. Salpetersäure dunkelbraunrote Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710).

$C_6H_6NCl + HCl$. Tafeln. 100 Tle. Wasser von 15,2° lösen 11,96 Tle. Salz (*Beilstein*, Kuhlberg, *A*. **176**, 38). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (Hirsch, *B*. **30**, 1150). — $C_6H_6NCl + HNO_3$. Krystalle. 100 Tle. Wasser von 13,5° lösen 10,2 Tle. Salz (Bei., Ku.). — $2C_6H_6NCl + H_3PO_4$. *B*lättchen (aus Wasser) (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z*. **25**, 244). — $C_6H_6NCl + H_3PO_4$. Nadeln (aus Phosphorsäure) oder Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Wasser (Rai., Scht.). — Pikrat. Prismen. Etwas löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Äther; in Alkohol und *B*enzol viel weniger löslich als das Pikrat des 4-Chlor-anilins (Trennung von diesem) (Bei., Ku.).

N-Methyl-2-chlor-anilin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_3$. *B*. Durch Behandeln von 2-Chlor-anilin mit Methyljodid (Stoermer, Hoffmann, *B*. **31**, 2531). Neben N-Methyl-4-chlor-anilin aus äquimolekularen Mengen N.2.4-Trichlor-acetanilid und Methylanilin in Chloroform (Chattaway, Orton, *Soc*. **79**, 465). — Flüssigkeit. Kp: 214° (Friedländer, *M*. **19**, 638); Kp_{764}: 215—216° (korr.) (St., H.); Kp_{760}: 218°; Kp_{12}: 95—96° (Ch., O.). $D^{11,5}$: 1,1735 (St., H.). — Beim Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung entsteht N-Nitroso-N-methyl-2-chlor-4-nitro-anilin (St., H.).

N.N-Dimethyl-2-chlor-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)_2$. *B*. Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaurem 2-Chlor-anilin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 145° (Heidlberg, *B*. **20**, 149); man trennt von der gleichzeitig entstehenden Monomethylverbindung durch salpetrige Säure (Friedländer, *M*. **19**, 638). — Flüssig. Kp: 206° (F.), 206—207° (H.). — Reagiert weder mit salpetriger Säure, noch mit Diazoverbindungen (F.). — $2C_8H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (H.).

N.N'-Methylen-bis-[2-chlor-anilin], Bis-[2-chlor-anilino]-methan $C_{13}H_{12}N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2CH_2$. *B*. Aus 2-Chlor-anilin und 33%iger Formaldehydlösung in Alkohol (Bischoff, Reinfeld, *B*. **36**, 45; Finger, *J. pr*. [2] **79**, 493). — Nadeln (aus *B*enzol). F: 84° (*B*., R.), 74° (F.)[1]). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B., R.). — *B*eim Erhitzen mit 2-Chlor-anilin und salzsaurem 2-Chlor-anilin in Alkohol entsteht 3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (F.).

N-Salicylal-2-chlor-anilin, Salicylaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B*. Aus Salicylaldehyd und 2-Chlor-anilin (Senier, Shepheard, *Soc*. **95**, 1946). — Gelbliche Krystalle. F: 82—83° (korr.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich im Sonnenlicht orange; beide phototropen Modifikationen zeigen Thermotropie.

N-[2-Methoxy-benzal]-2-chlor-anilin $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Aus 2-Methoxy-benzaldehyd und 2-Chlor-anilin in Alkohol (Se., Sh., *Soc*. **95**, 1947). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 69° (korr.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig, schwer in Alkohol, Petroläther; die Lösung in Eisessig ist gelb.

Ameisensäure-[2-chlor-anilid], 2-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CHO$. *B*. *B*ei mehrstündigem Kochen von 2-Chlor-anilin mit 90%iger Ameisensäure (Chattaway, Orton, *B*. **33**, 2396). — Plättchen (aus Ligroin). F: 77°; leicht löslich außer in Wasser und Ligroin (Ch., O.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, *Ph. Ch*. **23**, 456). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßrige Natronlauge: Davis, *Soc*. **95**, 1401.

Essigsäure-[2-chlor-anilid], 2-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Bei der Einw. von Chlorkalk oder Chlor in Eisessig auf Acetanilid, neben 4-Chlor-acetanilid und etwas 2.4-Dichlor-acetanilid (Jones, Orton, *Soc*. **95**, 1067). Durch 2-tägiges Kochen von 2-Chlor-anilin mit Eisessig am Rückflußkühler (Beilstein, Kurbatow, Ж. **9**, 104; *A*. **182**, 100). Beim Kochen von [2-Chlor-phenyl]-harnstoff (S. 600) mit Essigsäureanhydrid (Doht, *M*. **27**, 221). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 88° (Doht), 87—88°; in *B*enzol leichter löslich als 4-Chlor-acetanilid (geeignet zur Trennung von diesem) (*B*., K.). Schmelzpunktskurve von Gemischen von 2- und 4-Chlor-acetanilid: J., O. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, *Ph. Ch*. **23**, 457. — Mit einer kaliumdicarbonathaltigen Lösung von Kaliumhypochlorit entsteht N.2-Dichlor-acetanilid (S. 602) (Chattaway, Orton, *Soc*. **77**, 799). Beim Schütteln von 2-Chlor-acetanilid mit einer Lösung von unterbromiger Säure und Quecksilberoxyd wird N-*B*rom-2-chlor-acetanilid (S. 602) gebildet (Ch., Wadmore, *Soc*. **81**, 987). Beim Erhitzen von 3 g 2-Chlor-acetanilid mit 30 ccm *B*romwasserstoffsäure (D: 1,48) und 15 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade entsteht 2-Chlor-4-brom-acetanilid (Mannino, di Donato, *G*. **38** II, 22). Liefert durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° 2-Chlor-4-nitro-acetanilid (Ch., O., Evans, *B*. **33**, 3061). Beim Eintragen von 10 Tln. 2-Chlor-acetanilid in ein abgekühltes Gemisch von 15 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) und 30 Tln. konz. Schwefelsäure entsteht hauptsächlich 6 Chlor-3-nitro-

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] findet Mayer, *B*. **47**, 1162, den Schmelzpunkt 84°.

acetanilid, daneben 2-Chlor-4-nitro-acetanilid (B., K.). Geschwindigkeit der Zersetzung des 2-Chlor-acetanilids durch wäßrige Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401.

Chloressigsäure-[2-chlor-anilid] $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus salzsaurem 2-Chlor-anilin mit Chloressigsäure + PCl_3 bei 100—130° (SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3791). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 67°. — Bewirkt Entzündung der Haut.

Propionsäure-[2-chlor-anilid] $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-anilin mit Propionsäureanhydrid (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 641). — Platten (aus Petroläther). F: 91°; sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (CH.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßrige Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401.

Benzoesäure-[2-chlor-anilid] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-anilin nach SCHOTTEN-BAUMANN (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2396). Beim Erhitzen von salzsaurem N-[2-Chlor-phenyl]-benzamidin (s. u.) mit Wasser im geschlossenen Rohr (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] **78**, 493). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99° (CH., O.), 99—101° (v. W., G.). Leicht löslich in allen Solvenzien außer in Wasser und Ligroin (CH., O.).

N-[2-Chlor-phenyl]-benzamidin $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Chlor-anilin und Benzonitril beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 180° oder beim Kochen mit Natrium in Benzol (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 491). — Lanzettförmige Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 114—115°. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Wasser im geschlossenen Rohr entsteht Benzoesäure-[2-chlor-anilid] (s. o.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 205—206°. — Pikrat $C_{13}H_{11}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. F: 193—194°. — $2C_{13}H_{11}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 200° bis 202° (Zers.).

N-[2-Chlor-phenyl]-N'-anilinoformyl-benzamidin $C_{20}H_{16}ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N-[2-Chlor-phenyl]-benzamidin (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in trocknem Äther (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 493). — Blättchen (aus Alkohol + Eisessig). F: 177—178°.

N-[2-Chlor-phenyl]-N'-anilinothioformyl-benzamidin $C_{20}H_{16}N_3ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2-Chlor-phenyl]-benzamidin mit Phenylsenföl auf dem Wasserbad (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 494). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 123—125°.

Benzoesäure-[2-chlor-anilid]-oxim $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2-Chlor-phenyl]-benzamidin mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 494). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Enthält Krystallalkohol, der an der Luft entweicht. Schmilzt alkoholfrei bei 163—164°.

N-[2-Chlor-phenyl]-N.N'-dibenzoyl-benzamidin $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[2-Chlor-phenyl]-benzamidin in Pyridin mit Benzoylchlorid (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 493). — Nadeln. F: 146—147°.

Oxalsäure-mono-[2-chlor-anilid], [2-Chlor-phenyl]-oxamidsäure, 2-Chlor-oxanilsäure $C_8H_6O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 5 g Cyanessigsäure-[2-chlor-anilid] (s. u.) in 100 ccm Wasser mit 600 ccm 2,3%iger Kaliumpermanganatlösung bei 70—80° (PICCININI, DELPIANO, *C.* **1907** I, 336). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 93—95°, wasserfrei bei 136—137°. Leicht löslich in 95%igem Alkohol und Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser. — $KC_8H_5O_3NCl$. Nadeln (aus 70%igem Alkohol).

Malonsäure-[2-chlor-anilid]-nitril, Cyanessigsäure-[2-chlor-anilid] $C_9H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2-Chlor-anilin mit Cyanessigester auf 180—185° (PI., DE., *C.* **1907** I, 336). — Prismen oder Nadeln (aus 40%igem Alkohol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol, 1 Tl. löst sich in 1017 Tln. Wasser bei 17,1°. — Wird durch Kaliumpermanganatlösung zu Oxalsäure-mono-[2-chlor-anilid] (s. o.) oxydiert.

2-Chlor-carbanilsäure-äthylester, [2-Chlor-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylisocyanat (S. 601) und dem 2—3-fachen Volumen absol. Alkohol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 955). — Flüssigkeit. Kp_{42}: 170—172°.

[2-Chlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 15 g 2-Chlor-anilin in 15 g Salzsäure (D: 1,19) + 50 ccm Wasser mit einer Auflösung von 12 g Kaliumcyanat in 20 ccm Wasser (DOHT, *M.* **27**, 213). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylharnstoff, neben [4-Chlor-phenyl]-harnstoff (D.). — Säulen (aus Wasser). F: 152° (korr.). Löslich in Wasser, noch leichter löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Chlor-acetanilid (S. 599).

N-Phenyl-N'-[2-chlor-phenyl]-harnstoff, 2-Chlor-carbanilid $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und Phenylisocyanat in Äther (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°.

N.N'-Bis-[2-chlor-phenyl]-harnstoff, 2.2'-Dichlor-carbanilid $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CO$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Chlor anilin mit 2 g Urethan auf 200° am Kühler (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 127). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anilin mit 1 Mol.-Gew. Kohlensäure-diphenylester auf dem Sandbade (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 303). Bei vorsichtigem Eingießen einer Lösung von Phosgen in Toluol in 2-Chlor-anilin (V.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235—236° (V.), 238° (M., RI.-RO.). Unlöslich in Wasser, Äther (V.; M., RI.-RO.), Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig (V.).

N-Phenyl-N'-[2-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 2-Chlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylsenföl (s. u.) und Anilin (GROSCH, *B.* **32**, 1089; KJELLIN, *B.* **36**, 196). Aus Phenylsenföl und 2-Chlor-anilin (K.). — Prismen. F: 163° (G.), 165°; die wiedererstarrte Schmelze schmilzt bei 145°; löslich in 181 Tln. Chloroform von 12,5° (K.), schwer löslich in kaltem Alkohol (G.; K.). — Beständig beim Kochen in äthylalkoholischer Lösung (K.). Zerfällt bei längerem Kochen mit Propylalkohol unter Bildung von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (K.).

N.N'-Bis-[2-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 2.2'-Dichlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. 2-Chlor-anilin und 1 Mol.-Gew. Thiophosgen in Benzol (GROSCH, *B.* **32**, 1088). Aus 2-Chlor-anilin und CS_2 in Gegenwart von $3^0/_0$iger Wasserstoffperoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141° (G.; KJELLIN, *B.* **36**, 197), 133° (v. BR., BE.). Sehr leicht löslich; löslich in 8,5 Tln. Chloroform von 12,2°; die Lösungen sind beim Kochen beständig (K.).

2-Chlor-phenylisocyanat, 2-Chlor-phenylcarbonimid $C_7H_4ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CO$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-anilin in Benzol mit einer überschüssigen Lösung von Phosgen in Toluol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 587, 955). — Flüssig. Kp_{43}: 114—115°.

2-Chlor-phenylisothiocyanat, 2-Chlor-phenylsenföl $C_7H_4NClS = C_6H_4Cl \cdot N:CS$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. 2-Chlor-anilin und 1 Mol.-Gew. Thiophosgen in Benzol (GROSCH, *B.* **32**, 1089). — Öl. Kp: 248°. — Gibt mit Anilin N-Phenyl-N'-[2-chlor-phenyl]-thioharnstoff (s. o.).

2-Chlor-anilinoessigsäure, N-[2-Chlor-phenyl]-glycin $C_8H_8O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des entsprechenden Amids (s. u.) durch kochende Salzsäure (SCHWALBE, SCHULTZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3793) oder des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit Alkalien (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4082). — Krystalle (aus Wasser). F: 166—167° (K.), 171° (SCHW., SCHU., JO.). — Spaltet bei 210° CO_2 ab (K.).

2-Chlor-anilinoessigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Stark riechende farblose Flüssigkeit. Kp: 288—291°; bräunt sich an der Luft (SCHW., SCHU., JO., *B.* **41**, 3793).

2-Chlor-anilinoessigsäure-amid $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-anilin mit alkoh. Kalilauge, Formaldehyd und Kaliumcyanid (SCHW., SCHU., JO., *B.* **41**, 3792). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 142°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

[2-Chlor-phenyl]-glycyl-carbamidsäure-äthylester, [2-Chlor-phenyl]-glycyl-urethan $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen von 5,09 g 2-Chlor-anilin mit 3,3 g Chloracetyl-urethan (Bd. III, S. 26) unter Zusatz von etwas Alkohol im Wasserbade (FRERICHS, BREUSTEDT, *J. pr.* [2] **66**, 259). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. In kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heißem, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Essigester. — Spaltet beim Erhitzen keinen Alkohol ab.

2-Chlor-anilinoessigsäure-nitril $C_8H_7N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-anilin, Formaldehyddisulfit, bereitet aus 1 Mol.-Gew. $40^0/_0$iger wäßr. Formaldehydlösung + 1 Mol.-Gew. $38^0/_0$iger Natriumdisulfitlösung, und 1 Mol.-Gew. KCN bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4082). — Öl. Kp_{14}: 174° bis 175°. — Liefert beim Verseifen mit Alkalien 2-Chlor-anilinoessigsäure.

N-Acetyl-2-chlor-anilinoessigsäure, N-[2-Chlor-phenyl]-N-acetyl-glycin $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-anilinoessigsäure (s. o.) mit Acetanhydrid und Schwefelsäuremonohydrat (SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3793). — Krystalle (aus Alkohol, Chloroform oder Benzol). Verkohlt bei 210°.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 8-tägiges Stehen von N-Acetyl-2-chlor-anilinoessigsäure mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (SCHW., SCHU., JO., *B.* **41**, 3793). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 205°.

α-[2-Chlor-anilino]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt 2-Chlor-anilin mit α-Brom-propionsäure-äthylester 4 Stdn. auf 100° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2760). — Öl. Kp: 280—285°.

α.ε-Bis [2-chlor-anilino]-pentan, N.N'-Bis-[2-chlor-phenyl]-pentamethylendiamin $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-anilin und Pentamethylendibromid im geschlossenen Rohr auf 135° (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 856, 857). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

N.2-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-acetanilid und einer kaliumdicarbonathaltigen Lösung von Kaliumhypochlorit (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 799). — Prismen. F: 88°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure. Geht beim Erhitzen mit Wasser teilweise in 2.4-Dichlor-acetanilid (S. 622) über.

N-Chlor-[propionsäure-(2-chlor-anilid)] $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. einer Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von Natriumhypochlorit auf Propionsäure-[2-chlor-anilid] (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 639, 641). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 57°. Zersetzt sich bei ca. 220°. — Geht beim Erhitzen mit etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf 150° in Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] über.

N-Chlor-[benzoesäure-(2-chlor-anilid)] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2-chlor-anilid] in Chloroform durch Schütteln mit einer Kaliumdicarbonat enthaltenden Kaliumhypochloritlösung (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 984). — Sechsseitige Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 94°. — Geht beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 120° in Benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] über.

N-Brom-2-chlor-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Cl \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chloracetanilid in Chloroform durch Schütteln mit einer Lösung von unterbromiger Säure und Quecksilberoxyd (CH., WA., *Soc.* **81**, 987). — Hellgelbe, vierseitige Prismen (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt bei 152° unter geringer Rotfärbung und Zersetzung. Ziemlich löslich in heißem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Geht beim Erhitzen mit wenig Essigsäure im geschlossenen Rohr auf ca. 120° in 2-Chlor-4-brom-acetanilid über.

N-Brom-[propionsäure-(2-chlor-anilid)] $C_9H_9ONClBr = C_6H_4Cl \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Propionsäure-[2-chlor-anilid] in Chloroform mit einer etwas Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., *Soc.* **81**, 641). — Hellgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 106°. — Geht beim Erhitzen mit etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf ca. 140° in Propionsäure-[2-chlor-4-brom-anilid] über.

N-Brom-[benzoesäure-(2-chlor-anilid)] $C_{13}H_9ONClBr = C_6H_4Cl \cdot NBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht analog dem N-Brom-2-chlor-acetanilid (s. o.) (CH., WA., *Soc.* **81**, 985). — Dunkelgelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 110°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther. — Beim Erhitzen mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Benzoesäure-[2-chlor-4-brom-anilid].

Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-anilid und Natriumhypochlorit (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 372). Aus 2-Chlor-anilin und Benzolsulfochlorid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415). — Prismen oder Spieße (aus Alkohol). F: 127° (Akt.-Ges. f. Anilinf.; v. BRAUN, *B.* **37**, 2811), 129—130° (R., TH., C.). — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure Benzol und 2-Chlor-anilin (R., TH., C.).

p-Toluolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 2-Chlor-anilin (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415). — Prismen. F: 105°.

N-Thionyl-2-chlor-anilin $C_6H_4ONClS = C_6H_4Cl \cdot N:SO$. *B.* Aus 20 g 2-Chlor-anilin, gelöst in 60 ccm Benzol, und 20 g $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* **274**, 218). — Erstarrt bei —8°. Kp_{46}: 207°; siedet nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck. — Wird von Wasser leicht zersetzt.

N-Nitroso-N-methyl-2-chlor-anilin, Methyl-[2-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot CH_3$. Flüssig. D^{15}: 1,266 (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2531).

3-Chlor-anilin, m-Chlor-anilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-1-nitrobenzol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **7**, 24; **9**, 107; *A.* **176**, 29, 45; **182**, 104) oder mit Na_2S_2 in Alkohol, neben wenig 3.3'-Dichlor-azoxybenzol (BLANKSMA, *R.* **28**, 107). — Flüssig. $Kp_{767,3}$: 230° (korr.) (BEIL., KUR., *A.* **176**, 45). Kp_{760}: 236,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1205), 228,5° (KAHLBAUM, ARNDT, *Ph. Ch.* **26**, 625, 627). $Kp_{750,5}$: 230°; Kp_{17-18}: 113,5—114,5° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 203). Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: KAHL., ARNDT, *Ph. Ch.* **26**, 627. D^0: 1,2432 (BEIL., KUR., *A.* **176**, 45);

D_4^4: 1,2317; D_{10}^{10}: 1,2265; D_{15}^{15}: 1,2225; D_{25}^{25}: 1,2158; D_{50}^{50}: 1,2038; D_{75}^{75}: 1,1960; D_{100}^{100}: 1,1930 (PER., *Soc.* **69**, 1205, 1244); D_4^{20}: 1,21564 (KAHL., ARNDT, *Ph. Ch.* **29**, 646); $D_4^{20,7}$: 1,2142; D_4^{20}: 1,2149 (BR., *Ph.Ch.* **16**, 216). n_α^{20}: 1,58805; n_D^{20}: 1,59305; n_γ^{20}: 1,62852 (KAHL., ARNDT, *Ph. Ch.* **29**, 646); $n_\alpha^{20,7}$: 1,58753; $n_D^{20,7}$: 1,59424; $n_\gamma^{20,7}$: 1,62794 (BR., *Ph. Ch.* **19**, 217). Molekularrefraktion und -Dispersion: BR., *Ph. Ch.* **16**, 223. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **67**, 1358. Magnetische Drehung: PER., *Soc.* **69**, 1244, 1254. Grad der Hydrolyse des 3-Chlor-anilin-hydrochlorids: VELEY, *Soc.* **93**, 2127. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure: LUGININ, *Ж.* **9**, 191; *B.* **10**, 974; *A. ch.* [5] **17**, 241. — Beim Chlorieren von 3-Chlor-anilin (unter nicht näher angeführten Bedingungen) erhielten BEIL., KUR. (*Ж.* **11**, 326, 327, 340, 341; *A.* **199**, 215, 216, 232, 233) 2.5- und 3.4-Dichlor-anilin, dann 2.3.4- und 2.4.5-Trichlor-anilin. Beim Sättigen einer Lösung von 3-Chlor-anilin in 10 Tln. Eisessig und 1 Tl. konz. Salzsäure mit Chlor entsteht zunächst 2.3.4.6-Tetrachlor-anilin (vgl. SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3791), dann werden α- und β-Heptachlorcyclohexenon (Bd. VII, S. 51, 52) gebildet (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 548). Mit Brom in Eisessig entstehen 3-Chlor-4-brom-anilin, 5-Chlor-2.4-dibrom-anilin und 3-Chlor-2.4.6-tribrom-anilin (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 270). Die Einw. von nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$) auf 3-Chlor-anilin in Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure unter starker Kühlung liefert 3-Chlor-benzoldiazoniumsalz (CAMERON, *Am.* **20**, 236, 238). Mit Isoamylnitrit erhält man aus salzsaurem 3-Chlor-anilin in absol. Alkohol 3-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (HIRSCH, *B.* **30**, 1151). Die Sulfurierung des 3-Chlor-anilins führt zu 4-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) (POST, MEYER, *B.* **14**, 1607; CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 104) und zur (nicht rein erhaltenen) 2-Chlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (CL., *B.*). 3-Chlor-anilin gibt mit Natrium in äther. Lösung Azobenzol (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **10**, 1802). Gibt mit Nitrosobenzol 3-Chlor-azobenzol (Syst. No. 2092) (BAMBERGER, *B.* **29**, 103). Einw. von Formaldehyd auf 3-Chlor-anilin: BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 45. Zur Umsetzung zwischen 3-Chlor-anilin und Estern von in α-Stellung bromierten Säuren vgl.: BI., *B.* **30**, 2761; **31**, 3026. 3-Chlor-anilin bildet mit Cyanessigester nur Cyanessigsäure-[3-chlor-anilid] (S. 605) (PICCININI, DELPIANO, *C.* **1907** I, 335). 3-Chlor-anilin gibt mit CS_2 und 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-thioharnstoff (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4375). 3-Chlor-anilin gibt mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf dem Wasserbade N-[3-Chlor-phenyl]-β-[3-chlor-phenylimino]-α'-phenyl-α-pyrrolidon (Syst. No. 3221) und 7-Chlor-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265), in Alkohol ersteres, in Eisessig letztere als Hauptprodukt (BORSCHE, *B.* **41**, 3890). 3-Chlor-anilin wird durch Einw. von 1 Mol.-Gew. N-Brom-2.4-dichlor-acetanilid in Chloroform in 3-Chlor-4-brom-anilin übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). Gibt mit 3-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat 3.3'-Dichlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1357).

Die Lösung von 3-Chlor-anilin in konz. Schwefelsäure zeigt auf Zusatz eines Tropfens verd. Natriumnitritlösung oder verd. Salpetersäure dunkelrote Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710).

$C_6H_6NCl + HCl$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, ebenso in 90% Alkohol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 45). — $C_6H_6NCl + HBr$. Große Tafeln (STAEDEL, *B.* **19**, 28). — $2C_6H_6NCl + H_2SO_4$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol (*B.*, K.). — $C_6H_6NCl + HNO_3$. Spießige Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in 90%igem Alkohol (B., K.). — $2C_6H_6NCl + H_3PO_4$. Blättchen (aus siedendem Wasser) (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244). — $C_6H_6NCl + H_3PO_4$. Schuppen (aus siedendem Wasser) (RAI., SCHT.).

N-Methyl-3-chlor-anilin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Methylieren von 3-Chlor-anilin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2531). Beim Erhitzen von N-Methyl-N-formyl-6-chlor-anthranilsäure ($CO_2H = 1$) mit konz. Salzsäure (LA COSTE, BODEWIG, *B.* **16**, 430). — Flüssig. Kp: 240° (LA C., B.); Kp_{764}: 234,5—235,5°; $D^{11,5}$: 1,174 (ST., H.). — Beim 2-tägigen Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoh. Lösung entsteht Methyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-nitrosamin (S. 731) (ST., H.). — $C_7H_8NCl + HCl$. Tafeln oder Nadeln. F: 164°; wird durch Wasser zersetzt (LA C., B.).

N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 3-Chlor-anilinhydrobromid mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 145° (VOM BAUR, STAEDEL, *B.* **16**, 32). Aus diazotiertem m-Amino-dimethylanilin durch Zersetzung mit Kupferpulver in salzsaurer Lösung (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 24). — Flüssig. Kp: 232° (GOLDSCHMIDT, KELLER, *B.* **35**, 3542), 231—233° (VOM B., ST.), 234° (J.). — Acetylbromid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein unter Bildung von Essigsäure-[N-methyl-3-chlor-anilid] (S. 605) und Trimethyl-[3-chlor-phenyl]-ammoniumbromid (STAEDEL, *B.* **19**, 1948). Die Kuppelung mit diazotierter Sulfanilsäure ergibt 2'-Chlor-4'-dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (Syst.

No. 2172) (G., K.). Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 90771; *Frdl.* **4**, 194.

Trimethyl-[3-chlor-phenyl]-ammoniumbromid $C_9H_{13}NClBr = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3)_3Br$. *B.* Neben Essigsäure-[N-methyl-3-chlor-anilid] (S. 605) beim Vermischen von N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin mit Acetylbromid (STAEDEL, *B.* **19**, 1948). — Rhombisch bipyramidal (HEINTZE, *J.* **1885**, 907; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 196).

N-Äthyl-3-chlor-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Äthylieren von 3-Chlor-anilin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2531). — Flüssigkeit. Kp_{780}: 243—244° (korr.). D^{19}: 1,12.

N.N-Diäthyl-3-chlor-anilin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_4Cl \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim 10—12-stdg. Erhitzen des Hydrochlorids oder Hydrobromids des 3-Chlor-anilins entweder für sich oder in Gegenwart von freiem 3-Chlor-anilin mit Äthylalkohol unter Druck auf 200—240° (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Öl. Kp_{740}: 248—249°.

N-Phenyl-3-chlor-anilin, 3-Chlor-diphenylamin $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3′-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1894) bei 250—260° (ULLMANN, *A.* **355**, 338). — Öl. Kp_{724}: 335—336°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig. Färbt sich an der Luft blaugrün.

N.N′-Methylen-bis-[3-chlor-anilin], Bis-[3-chlor-anilino]-methan $C_{13}H_{12}N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin, Formaldehydlösung, KOH und Alkohol (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 46). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73°. Leicht löslich in Äther, Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N.N′-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-chlor-anilin] $C_{14}H_{11}N_2Cl_5 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und 3-Chlor-anilin in äther. Lösung, schon in der Kälte (EIBNER, *A.* **302**, 367). — Nadeln. F: 89°. Flüchtig mit Wasserdampf. Zerfällt beim Destillieren. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in kaltem Alkohol.

N-Benzal-3-chlor-anilin, Benzaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) oder Benzaldehyd mit 3-Chlor-anilin (LACHOWICZ, *M.* **9**, 697). — Dickes Öl. Kp: 338°.

Verbindung aus 3-Chlor-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_3N_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_4Cl \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Versetzen einer mit SO_2 gesättigten alkoholischen Lösung von 3-Chlor-anilin mit Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **274**, 218). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. N-Thionyl-3-chlor-anilin und 1 Mol.-Gew. 3-Chlor-anilin in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°; schwer löslich in kaltem Alkohol (M.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter SO_2-Entwicklung (M.).

N-[4-Chlor-benzal]-3-chlor-anilin, 4-Chlor-benzaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Chlor-benzaldehyd mit 3-Chlor-anilin (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 265). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 67°.

Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anil] bezw. **1-[3-Chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[3-chloranil]** $C_{17}H_{14}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der chlorfreien Verbindung (S. 204) (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 322). — Gelbe Blättchen oder rötlichbraune Nadeln. F: 109°. — $C_{17}H_{14}N_2Cl_2 + HCl$. Stahlblaue Nadeln (aus verd. Alkohol) oder rote Nadeln (aus absol. Alkohol, Eisessig oder Methylalkohol). F: 135—136° (Zers.).

N-Salicylal-3-chlor-anilin, Salicylaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 3-Chlor-anilin (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 1947). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (korr.). Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, außer in Petroläther. Ist thermotrop.

Ameisensäure-[3-chlor-anilid], 3-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CHO$. F: 57—58° (DAVIS, *Soc.* **95**, 1398). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: D.

Essigsäure-[3-chlor-anilid], 3-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-anilin mit Eisessig (BEILSTEIN, KURBATOW, *Ж.* **9**, 107; *A.* **192**, 104). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 72,5°; leicht löslich in Alkohol, CS_2, Benzol, sehr schwer in Ligroin (B., KUR.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 457. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401. Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure entstehen Essigsäure-[5-chlor-2-nitro-anilid] und Essigsäure-[3-chlor-4-nitro-anilid] (B., KUR.). Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung von 3-Chlor-acetanilid bildet sich 2.4.5-Trichlor-acetanilid und 2.3.4-Trichlor-acetanilid (B., K., *A.* **196**, 233). Über die Einw. von Königswasser auf 3-Chlor-acetanilid vgl. MANNINO,

DI DONATO, *G.* **38** II, 23. Aus 3-Chlor-acetanilid erhält man durch Sulfurieren, folgendes Nitrieren und Verseifen 6-Chlor-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 206345; *C.* **1909** I, 964). Erhitzen mit Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 führt zu 2.ω-Dichlor-4-acetamino-acetophenon (Syst. No. 1873) (KUNCKELL, RICHARTZ, *B.* **40**, 3394).

Essigsäure-[N-methyl-3-chlor-anilid], N-Methyl-3-chlor-acetanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben Trimethyl-[3-chlor-phenyl]-ammoniumbromid beim Übergießen von N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin mit Acetylbromid (STAEDEL, *B.* **19**, 1948). — Tafeln. F: 92,5°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Propionsäure-[3-chlor-anilid], $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 88—89° (DAVIS, *Soc.* **95**, 1398). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßrige Natronlauge: D., *Soc.* **95**, 1401.

Benzoesäure-[3-chlor-anilid] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und Benzoylchlorid (HANTZSCH, *B.* **24**, 58). Aus dem Hydrochlorid des N-[3-Chlor-phenyl]-benzamidins (s. u.) mit Wasser im Druckrohr bei 170° (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] **78**, 486). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118° (H.), 118—120° (v. W., G.).

N-[3-Chlor-phenyl]-benzamidin $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzonitril (2 Mol.-Gew.) und salzsaurem 3-Chlor-anilin (1 Mol.-Gew.) im Druckrohr bei 180° (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] **78**, 485). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°. Liefert in Pyridin mit Benzoylchlorid N-[3-Chlor-phenyl]-N.N'-dibenzoyl-benzamidin (s. u.). — Hydrochlorid. Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei 95°, wasserfrei bei 186—189°. — Pikrat $C_{13}H_{11}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. F: 134—135°. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{11}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt bei ca. 195° (Zers.).

N-[3-Chlor-phenyl]-N'-acetyl-benzamidin $C_{15}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 272) und 3-Chlor-anilin (WHEELER, WALDEN, *Am.* **20**, 574). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°.

N-[3-Chlor-phenyl]-N'-anilinoformyl-benzamidin $C_{20}H_{16}ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[3-Chlor-phenyl]-benzamidin (s. o.) in Äther mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] **78**, 487). — Prismen. F: 172—173°.

N-[3-Chlor-phenyl]-N'-anilinothioformyl-benzamidin $C_{20}H_{16}N_3ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[3-Chlor-phenyl]-benzamidin (s. o.) beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf dem Wasserbade (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 488). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 131—132°.

Benzoesäure-[3-chlor-anilid]-oxim $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[3-Chlor-phenyl]-benzamidin (s. o.) in verd. Alkohol beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 486). — Nadeln oder rechteckige Tafeln (aus Alkohol). Enthält ein Mol. Krystallalkohol, der leicht abgegeben wird. Schmilzt alkoholhaltig bei 85—87°, alkoholfrei bei 114—115°.

N-[3-Chlor-phenyl]-N.N'-dibenzoyl-benzamidin $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[3-Chlor-phenyl]-benzamidin (s. o.) in Pyridin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 487). — Krystalle (aus wenig absol. Alkohol). F: 139°.

N-[3-Chlor-phenyl]-phenacetamidin $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylcyanid und dem Hydrochlorid des 3-Chlor-anilins im Druckrohr bei 200° (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91—93°. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 205—220°. — Sulfat. Quadratische Tafeln. F: 179—181°. — Nitrat. Drusen. F: 108—109°.

Oxalsäure-mono-[3-chlor-anilid], [3-Chlor-phenyl]-oxamidsäure, 3-Chlor-oxanilsäure $C_8H_6O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5 g Cyanessigsäure-[3-chlor-anilid] in 100 ccm Wasser durch 500 ccm $3^0/_0$iger $KMnO_4$-Lösung bei 60—70° (PICCININI, DELPIANO, *C.* **1907** I, 336). — Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Wasser (aus siedendem Wasser). Schmilzt wasserhaltig unter Schäumen zwischen 90—100°, wasserfrei bei 144—145°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform, löslich in siedendem Wasser. — $KC_8H_5O_3NCl$. Krystalle (aus $70^0/_0$igem Alkohol).

Malonsäure-[3-chlor-anilid]-nitril, Cyanessigsäure-[3-chlor-anilid] $C_9H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei etwa 8-stündigem Erhitzen von 12,7 g 3-Chlor-anilin mit 11,3 g Cyanessigester auf 190—195° (PICCININI, DELPIANO, *C.* **1907** I, 335). — Blättchen (aus Alkohol). F: 142°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. 1 Tl. löslich in 2186 Tln. Wasser bei 17,1°. Sehr leicht löslich in starkem Alkohol, Aceton, schwer in Äther, kaltem Benzol. — Wird durch wäßr. $KMnO_4$ zu [3-Chlor-phenyl]-oxamidsäure (s. o.) oxydiert.

3-Chlor-carbanilsäure-äthylester, [3-Chlor-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-benzazid (Bd. IX, S. 339) durch siedenden Alkohol (CURTIUS, FÖRSTER, *J. pr.* [2] **64**, 332). Aus 3-Chlor-phenylisocyanat (s. u) und Alkohol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 955). — Viscose Flüssigkeit. $Kp_{46,5}$: 200—201° (V.). Wenig beständig (V.).

[3-Chlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2Cl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin, Kaliumcyanat und Salzsäure (DOHT, *M.* **27**, 215). — Nadeln (aus Wasser). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

N-Phenyl-N'-[3-chlor-phenyl]-harnstoff, 3-Chlor-carbanilid $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1366). Aus N'-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-[3-chlor-phenyl]-harnstoff $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4Cl$ (Syst. No. 2228) und Schwefelsäure (G., B., *B.* **25**, 1366). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-harnstoff, 3.3'-Dichlor-carbanilid $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$ = $(C_6H_4Cl\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 3-Chlor-benzazid durch warmes Wasser (CURTIUS, FOERSTER, *J. pr.* [2] **64**, 332). Aus 3-Chlor-anilin und Diphenylcarbonat (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 302) oder Urethan (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 129). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (V.), 243° (M., RI.-RO.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslicher in siedendem Alkohol (V.).

O-Äthyl-N-[3-chlor-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) und 3-Chlor-anilin (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 366). — Prismen (aus Alkohol). F: 47—48°.

N-Phenyl-N'-[3-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 3-Chlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}N_2ClS$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und 3-Chlor-anilin oder aus 3-Chlor-phenylsenföl und Anilin (KJELLIN, *B.* **36**, 196). — Prismen oder Nadeln. Schmilzt unscharf bei 120°. Löslich in 15,66 Tln. Alkohol von 12,5°. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol partiell unter Bildung von Thiocarbanilid; dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Stehen der äther. Lösung mit Anilin.

N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 3.3'-Dichlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S$ = $(C_6H_4Cl\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und CS_2 in Gegenwart von 3%iger H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4375). — Prismen oder Nadeln. F: 121° bis 122° (HOFMANN, *B.* **13**, 14). Wird von siedendem Alkohol nicht zersetzt (KJELLIN, *B.* **36**, 197).

S-Propyl-N-[3-chlor-phenyl]-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{17}ON_2ClS$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 59—59,5° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 415).

3-Chlor-phenylisocyanat, 3-Chlor-phenylcarbonimid C_7H_4ONCl = $C_6H_4Cl\cdot N:CO$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-anilin in Benzol mit einer überschüssigen Lösung von Phosgen in Toluol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 587, 954). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{43}: 113—114°.

3-Chlor-phenylisothiocyanat, 3-Chlor-phenylsenföl C_7H_4NClS = $C_6H_4Cl\cdot N:CS$. *B.* Bei der Destillation von N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-thioharnstoff mit Phosphorsäure (HOFMANN, *B.* **13**, 14). — Flüssig. Kp: 249—250°.

3-Chlor-anilinoessigsäure, N-[3-Chlor-phenyl]-glycin $C_8H_8O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog derjenigen des N-[2-Chlor-phenyl]-glycins (SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3794). — Nadeln (aus organischen Lösungsmitteln). F: 93° (SCHW., SCHULZ, J.). — Gibt mit rauchender Schwefelsäure 6.6'-Dichlor-indigo-tetrasulfonsäure-(x.x.x.x) (Syst. No. 3707) (SCHW., J., *B.* **41**, 3801).

Selencyanessigsäure-[3-chlor-anilid] $C_9H_7ON_2ClSe$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-[3-chlor-anilid] und Selencyannatrium in Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 209). — Nadeln. F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

Diselendiglykolsäure-bis-[3-chlor-anilid] $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2Se_2$ = $[C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se—]_2$. *B.* Man kocht Selencyanessigsäure-[3-chlor-anilid] etwa ¼ Stde. mit rauchender Salzsäure, krystallisiert den hierbei ungelöst gebliebenen Anteil aus Alkohol um, wobei starke Cyansäureentwicklung auftritt und versetzt die alkoh. Lösung mit Wasser (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 210). — Nadeln. F: 183°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Äther.

α-[3-Chlor-anilino]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-äthylester und 3-Chlor-anilin (BISCHOFF, *B.* **30**, 2761). — Tafeln (aus Ligroin). F: 40,3°. Kp: 288—294°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

β-[3-Chlor-phenylimino]-buttersäure-nitril bezw. β-[3-Chlor-anilino]-crotonsäure-nitril $C_{10}H_9N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und 3-Chlor-anilin in verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499, 502). — Nadeln. F: 136°.

N.3-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-acetanilid und einer halbnormalen Lösung von unterchloriger Säure in Gegenwart von $KHCO_3$ (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* **77**, 801). — Prismen (aus Petroläther). F: 93°. — Geht beim Stehen mit Eisessig in ein Gemisch von 3.4-Dichlor- und 2.5-Dichlor-acetanilid über.

Benzolsulfonsäure-[3-chlor-anilid] $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und Benzolsulfochlorid (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 374). — F: 121°.

N-Thionyl-3-chlor-anilin $C_6H_4ONClS = C_6H_4Cl \cdot N:SO$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin, in Benzol gelöst, und Thionylchlorid (MICHAELIS, HÜMME, *B.* **24**, 754; M., *A.* **274**, 218). — Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen zu einer gelben Masse, die bei +4° wieder flüssig wird (M.). Kp: 233°; leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, ziemlich leicht in Petroläther (M.).

N-Nitroso-N-methyl-3-chlor-anilin, Methyl-[3-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot CH_3$. Blättchen. F: 34—35° (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2531).

N-Nitroso-N-äthyl-3-chlor-anilin, Äthyl-[3-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. Öl. D^{20}: 1,227 (ST., H., *B.* **31**, 2532).

Dimeres N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-phosphorsäureamidin, dimeres „Oxyphosphazo-m-chlorbenzolchloranilid" $C_{24}H_{18}O_2N_4Cl_4P_2 = [C_6H_4Cl \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl]_2 = C_6H_4Cl \cdot N{<}{PO(NH \cdot C_6H_4Cl) \atop PO(NH \cdot C_6H_4Cl)}{>}N \cdot C_6H_4Cl$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus 3-Chlor-anilin, $POCl_3$ und Xylol, wie bei der entsprechenden chlorfreien Verbindung (S. 594) (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 722). — Pulver. F: 341°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sehr beständig.

4-Chlor-anilin, p-Chlor-anilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in Wasser, Alkohol, Benzol oder Chloroform, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 210, 217). Bildet sich in wechselnder Menge neben Anilin bei der Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von HCl mit Zink (KOCK, *B.* **20**, 1568) oder Zinn (BÖDTKER, *C. r.* **136**, 1174; BLANKSMA, *R.* **25**, 368) oder $SnCl_2$ (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 524). Entsteht ferner, neben Anilin, beim Erhitzen von Nitrobenzol mit rotem Phosphor und Salzsäure (D: 1,19) auf 140—160° (WEYL, *B.* **40**, 3609). Neben 2-Chlor-anilin bei Elektrolyse eines Gemenges aus Nitrobenzol und rauchender Salzsäure an einer Platinkathode (LÖB, *B.* **29**, 1896). Man übergießt 4-Chlor-1-nitro-benzol mit konz. Salzsäure und trägt in kleinen Mengen Zinn ein (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **7**, 12; *A.* **176**, 29; vgl. SSOKOLOW, *Z.* **1866**, 622; *J.* **1866**, 552; JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] **15**, 225; *J.* **1868**, 344). Bei der Destillation von 4-Chlor-acetanilid mit Kali (MILLS, *A.* **121**, 284). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid auf 1 Mol.-Gew. Anilin in Chloroform (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 462). Beim Erwärmen von Phenylhydroxylamin (Syst. No. 1932) mit alkoh. Salzsäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1503, 1504 Anm.). Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin mit konz. Salzsäure auf 200° (HEYDE, *B.* **32**, 1817). 4-Chlor-anilin entsteht aus Azobenzol sowie aus 4-Chlor-azobenzol, aus den drei Azobenzol-carbonsäuren und aus 4-Chlor-hydrazobenzol bei der Einw. von HCl in Methylalkohol, neben anderen Produkten (JACOBSON, *A.* **367**, 313, 317, 320, 328ff.). Entsteht auch bei der Destillation von 5-Chlor-isatin (NH = 1) (Syst. No. 3206) mit Kali (HOFMANN, *A.* **53**, 12; *Journal de pharmacie et de chimie* [3] 7, 202). — *Darst.* 10—15 g Acetanilid löst man in 1 l Wasser und leitet unter gelinder Kühlung so lange Chlor ein, als sich weißer Niederschlag von 4-Chlor-acetanilid bildet; dieses wird durch 1-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure verseift (SLOSSON, *Am.* **29**, 302). — Zur Trennung des 4-Chlor-anilins von 2-Chlor-anilin und von 2.4-Dichlor-anilin vgl. JONES, ORTON, *Soc.* **95**, 1058. — Prismen. Rhombisch bipyramidal (GROTH, *B.* **3**, 453; DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] **15**, 225; FELS, *Z. Kr.* **32**, 386; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 175). Bildet mit 4-Brom-anilin Mischkrystalle (GOSSNER, *Z. Kr.* **44**, 494). 4-Chlor-anilin schmilzt bei 69—70°, nach dem Sublimieren bei 70—71° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 29); F: 69,69° (MILLS, *A.* **176**, 355). Siedet bei 230—231° (korr.) und destilliert unzersetzt (BEIL., KU.). Kp_{760}: 232,3° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1205). D^{19}: 1,427 (FELS); D^{70}_{4}: 1,1970; D^{100}_{100}: 1,1928 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1206). Leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff (HOFMANN, *A.* **53**, 16). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1358. Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1106, 1244; *Ph. Ch.* **21**, 608. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 10°: $1,2 \times 10^{-11}$

(bestimmt durch den colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2127), bei 25°: $1,49\times10^{-10}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726). Wärmetönung bei der Neutralisation von 4-Chlor-anilin durch Salzsäure: LUGININ, *Ж.* **9**, 191; *B.* **10**, 974; *A. ch.* [5] **17**, 245. — 4-Chlor-anilin gibt beim 4-stdg. Erhitzen mit Aluminium ein Produkt, das mit Wasser Anilin und etwas Benzidin liefert (SPENCER, WALLACE, *Soc.* **93**, 1831). Längere Einw. von $KClO_3$ und Salzsäure auf 4-Chlor-anilin führt zum Chloranil (Bd. VII, S. 636) (HOFMANN, *A.* **53**, 28). Mit Chlor in salzsaurer Lösung entstehen 2.4.6-Trichlor-anilin und 2.4.6-Trichlor-phenol (Ho., *A.* **53**, 29, 35). Chlorierung durch N.2.4-Trichlor-acetanilid s. unten. Die Einw. von Bromwasser führt zum 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin (Ho., *A.* **53**, 38). Die Einw. von nitrosen Gasen (aus $As_2O_3+HNO_3$) auf 4-Chlor-anilin in Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure unter starker Kühlung liefert 4-Chlor-benzol-diazoniumsalz (CAMERON, *Am.* **20**, 236, 239). Versetzt man 4-Chlor-anilin, das in Wasser mit so viel HCl versetzt ist, daß es in der Kälte in Lösung bleibt, allmählich mit wäßriger Natriumnitritlösung, so entsteht 4.4'-Dichlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **53**, 670); dieses entsteht auch beim Behandeln von 4-Chlor-anilin in alkoholischer Lösung mit nitrosen Gasen (GRIESS, *A.* **121**, 271), ferner beim Einleiten von NOCl in die ätherische Lösung (TILDEN, MILLAR, *Chem. N.* **69**, 201). Salzsaures 4-Chlor-anilin gibt mit Isoamylnitrit und Alkohol bei 0° 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) (HIRSCH, *B.* **30**, 1151; vgl. HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 949). 4-Chlor-anilin liefert beim Kochen mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylat Natrium-4-chlor-benzoldiazotat (Syst. No. 2193) (BAMBERGER, RUST, *B.* **33**, 3612). Beim Behandeln des 4-Chlor-anilins mit Salpetersäure in Gegenwart von viel Schwefelsäure unter Kühlung erhält man 4-Chlor-3-nitro-anilin (CLAUS, STIEBEL, *B.* **20**, 1379). Beim Behandeln von salpetersaurem 4-Chlor-anilin mit Essigsäureanhydrid in der Kälte entstehen 4-Chlor-acetanilid, 4-Chlor-2-nitro-anilin (bezw. 4-Chlor-2-nitro-acetanilid) und 4-Chlor-2-nitro-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1262; HOFF, *A.* **311**, 113). Beim Erwärmen von 4-Chlor-anilin mit rauchender Schwefelsäure (mit 30—40% SO_3) entsteht 6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (PAAL, *B.* **34**, 2755; vgl. ARMSTRONG, BRIGGS, *Chem. N.* **65**, 138). Sulfamid-saures 4-Chlor-anilin liefert beim Erhitzen auf 160° [4-chlor-phenyl]-sulfamidsaures Ammonium und [4-chlor-phenyl]-sulfamidsaures 4-Chlor-anilin (S. 619); beim Erhitzen auf 230—250° werden die Salze der 5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) erhalten (PAAL, *B.* **34**, 2748, 2750). 4-Chlor-anilin gibt mit Arsensäure bei 195—200° 5-Chlor-2-amino-phenylarsinsäure (Syst. No. 2325) (BENDA, *B.* **42**, 3622). Gibt mit Pentamethylen-dibromid N-[4-Chlor-phenyl]-piperidin (Syst. No. 3038) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 857). 4-Chlor-anilin vereinigt sich mit Nitrosobenzol in Eisessig zu 4-Chlor-azobenzol (Syst. No. 2092) (JACOBSON, LOEB, *B.* **36**, 4090 Anm. 1). 4-Chlor-anilin, in Alkohol gelöst, reagiert mit Formaldehydlösung in der Kälte unter Bildung von „Anhydroformaldehyd-4-chloranilin" $C_6H_4Cl\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N(C_6H_4Cl)}{CH_2\cdot N(C_6H_4Cl)}>CH_2$, das in zwei Formen auftritt (Syst. No. 3796) (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 47). Beim Kochen von 4-Chlor-anilin mit Formaldehydlösung und alkoh. Kali entsteht N.N'-Methylen-bis-[4-chlor-anilin] (S. 609) (BI., REI.). Läßt man die Lösung des 4-Chlor-anilin-hydrochlorids mit Salzsäure und Formaldehydlösung 2 Tage stehen und versetzt dann mit Soda, so erhält man eine Base, die sich aus Wasser in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 188° ausscheidet und deren Hydrochlorid in Wasser sehr wenig lösliche Prismen darstellt (E. ERDMANN, D. R. P. 122474; *C.* **1901** II, 447). 4-Chlor-anilin liefert mit Acetaldehyd in Äther N.N'-Äthyliden-bis-[4-chlor-anilin] (S. 609) (EIBNER, *A.* **302**, 354). Mit Isovaleraldehyd entsteht die Verbindung $C_4H_9\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4Cl)}{N(C_6H_4Cl)}>CH\cdot C_4H_9$ (Syst. No. 3460) (EI., *A.* **328**, 129). Zur Umsetzung zwischen 4-Chlor-anilin und Estern von in α-Stellung bromierten Fettsäuren vgl. BISCHOFF, *B.* **30**, 2762; **31**, 3026. 4-Chlor-anilin liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit 2-chlor-benzoesaurem Kalium in Amylalkohol in Gegenwart von Kupfer 4'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1894) (ULLMANN, *A.* **355**, 339). Bildet beim 5-stdg. Erhitzen mit Cyanessigester auf 195—200° nur Cyanessigsäure-[4-chlor-anilid] (S. 614) (PICCININI, DELPIANO, *C.* **1907** I, 335). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit CS_2 und Alkohol (LOSANITSCH, *B.* **5**, 156; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 47) oder bei Behandlung mit CS_2 und 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **36**, 4376) N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff. Gibt mit Benzaldehyd und Brenz-traubensäure auf dem Wasserbade in Alkohol N-[4-Chlor-phenyl]-β-[4-chlor-phenylimino]-α'-phenyl-α-pyrrolidon (Syst. No. 3221) und 6-Chlor-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) (BORSCHE, *B.* **41**, 3891). Wird durch Einw. von 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform hauptsächlich in 2.4-Dichlor-anilin übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). 4-Chlor-anilin liefert mit Benzoldiazoniumchlorid 4.4'-Dichlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und 4-Chlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**,

1413). Furfurol liefert mit 4-Chlor-anilin und 4-Chlor-anilin-hydrochlorid in Alkohol 1.5-Bis-[4-chlor-phenylimino]-pentanon-(2) (bezw. eine desmotrope Form desselben) (S. 611) (DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4124).

Die Lösung von 4-Chlor-anilin in konz. Schwefelsäure zeigt auf Zusatz eines Tropfens verd. Natriumnitritlösung himbeerrote, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure dunkelbraunrote Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710).

Verbindung von 4-Chlor-anilin mit Siliciumfluorid $3C_6H_6NCl + 2SiF_4$. Sublimierbare weiße Masse (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 173; *J.* **1888**, 2196). Wird von heißem Alkohol in 4-Chlor-anilin-fluorosilicat übergeführt (C., J.).

Salze des 4-Chlor-anilins $C_6H_6NCl + HCl$. Krystallisiert beim langsamen Verdunsten der verdünnten wäßrigen Lösung über Schwefelsäure (HOFMANN, *A.* **53**, 25). — $2C_6H_6NCl + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 29) und in siedendem Alkohol (Ho.). — Sulfamidsaures Salz $C_6H_6NCl + NH_2 \cdot SO_3H$. Blätter (aus Alkohol). F: 160° (PAAL, *B.* **34**, 2750). — $C_6H_6NCl + HNO_3$. Blätter. 100 Tle. Wasser von 12,5° lösen 6,74 Tle. Salz (BEI., KU.). — $C_6H_6NCl + H_3PO_4$. Blättchen (aus siedendem Wasser) (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244). — Saures Oxalat $C_6H_6NCl + C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Salpeterähnliche Nadeln (aus siedendem Wasser); wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (Ho.). — $C_6H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Ho.).

N-Methyl-4-chlor-anilin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methylanilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform-Lösung, neben etwas N-Methyl-2-chlor-anilin (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465). Aus 4-Chlor-anilin und Methyljodid (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532). — Öl. Kp_{764}: 239—240°; $D^{0,5}$: 1,169 (ST., H.). — Beim 14-stdg. Einleiten von salpetriger Säure in die eisgekühlte alkoholische Lösung entstehen N-Nitroso-N-methyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin und N-Methyl-4-chlor-2-nitro-anilin (S. 729) (ST., H.).

N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Amino-dimethylanilin (Syst. No. 1768) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor nach SANDMEYER (HEIDLBERG, *B.* **20**, 150). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 35,5°. Kp: 230—231°. — $2C_8H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen.

N-Äthyl-4-chlor-anilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-anilin und Äthylbromid auf 100° (HOFMANN, *A.* **74**, 143). — Flüssig.

N.N-Diäthyl-4-chlor-anilin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_4Cl \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N-Äthyl-4-chlor-anilin und Äthylbromid beim 2-tägigen Stehen auf dem Wasserbade (HOFMANN, *A.* **74**, 144). — Öl. — $2C_{10}H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle.

N-Phenyl-4-chlor-anilin, 4-Chlor-diphenylamin $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-diphenylamin nach SANDMEYER und trägt die Lösung des Diazoniumsulfates in Kupferchlorürlösung ein (IKUTA, *A.* **243**, 287; JACOBSON, STRÜBE, *A.* **303**, 313). Aus 4'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1894) beim Erhitzen (ULLMANN, *A.* **355**, 339). — Nadeln oder Prismen (aus wäßrigem Methylalkohol). F: 74° (I.). Kp_{720}: 334—335° (U.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; die Salze werden durch Wasser zersetzt (I.).

4.4'(?)-Dichlor-diphenylamin $C_{12}H_9NCl_2 = (C_6H_4Cl)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'(?)-Dichlor-N-benzoyl-diphenylamin (S. 613) mit alkoholischem Kali auf 160° (CLAUS, SCHAARE, *B.* **15**, 1286). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 80°.

N.N'-Methylen-bis-[4-chlor-anilin], Bis-[4-chlor-anilino]-methan $C_{13}H_{12}N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin beim Kochen mit Formaldehydlösung und alkoh. Kali (BISCHOFF, RUNFELD, *B.* **36**, 46). — Sechsseitige Prismen (aus Ligroin). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Im Vakuum teilweise unzersetzt flüchtig.

N.N'-Äthyliden-bis-[4-chlor-anilin] $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd (EIBNER, *A.* **302**, 354). — Nadeln oder Lamellen. F: 64—65°. — Umkrystallisieren aus heißem Alkohol führt zur Zersetzung in die Komponenten. Liefert mit Blausäure α-[4-Chlor-anilino]-propionsäure-nitril (S. 617).

N.N'-[β-Chlor-äthyliden]-bis-[4-chlor-anilin] $C_{14}H_{13}N_2Cl_3 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CH \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetaldehyd und 4-Chlor-anilin in äther. Lösung (EI., *A.* **302**, 357). — Krystalle. F: 78—79°. — Wird von Blausäure nicht verändert.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-chlor-anilin] $C_{14}H_{11}N_2Cl_5 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin und 1 Mol.-Gew. Chloral in heftiger Reaktion (EI., *A.* **302**, 368). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 143°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in Chloroform und Benzol. Zerfällt beim Destillieren.

N-[β-Nitro-äthyliden]-4-chlor-anilin, Nitroacetaldehyd-[4-chlor-anil] $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus Methazonsäure (Bd. I, S. 627) und 4-Chlor-anilin in salzsäurehaltigem Wasser (MEISTER, *B.* **40**, 3445). — Kanariengelbe Kryställchen (aus Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 165°. Löst sich in Ätzlauge mit orangegelber Farbe. Beim Kochen erfolgt Hydrolyse. Fällt aus der alkal. Lösung durch Säure wieder aus.

N-[α-Oxy-benzyl]-4-chlor-anilin, Benzaldehyd-[4-chlor-anilin] $C_{13}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von gekühlter Sodalösung auf das Hydrochlorid des N-Benzal-4-chlor-anilins (s. u.) (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 830). — Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 120° unter Bildung von N-Benzal-4-chlor-anilin. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch beim Stehen im Exsiccator.

N-Benzal-4-chlor-anilin, Benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Chlor-anilin beim Erwärmen (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 829). — Blättchen (aus Alkohol). F: 62°. — $C_{13}H_{10}NCl + HCl$. Krystalle. F: 194° (Zers.).

N-[2-Chlor-benzal]-4-chlor-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin (H., SCH., *B.* **34**, 832). — Krystalle. F: 68°.

N-[4-Chlor-benzal]-4-chlor-anilin, 4-Chlor-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin (H., SCH., *B.* **34**, 832; v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 265). — Gelblich weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (H., SCH.), 112° (v. W., R.).

N-[3-Nitro-benzal]-4-chlor-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin (H., SCH., *B.* **34**, 832). — Gelbliche Krystalle. F: 81°. — $C_{13}H_9O_2N_2Cl + HCl$. F: 185°.

N-[4-Nitro-benzal]-4-chlor-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin (H., SCH., *B.* **34**, 832). — Gelbe Nadeln. F: 128°.

N-[2.4.6-Trimethyl-benzal]-4-chlor-anilin, 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{16}H_{16}NCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin beim Erwärmen (H., SCH., *B.* **34**, 832). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. — $C_{16}H_{16}NCl + HCl$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 183°.

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-glyoxaldiisoxim $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 =$ $ClC_6H_4\cdot N\text{—}CH\cdot HC\text{—}N\cdot C_6H_4Cl$ (je N und C durch O verbrückt) bezw. $ClC_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_4Cl$ s. Syst. No. 4620.

Glutacondialdehyd-mono-[4-chlor-anil] bezw. 1-[4-Chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CHO$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Aus 1 g 1-[N-Acetyl-4-chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) (S. 612) in 5 Tln. Methylalkohol oder Aceton mit 2 ccm 5%iger Natriummethylatlösung unter Kühlung (ZINCKE, SCHREYER, *A.* **353**, 384). — Hellgelbe Blättchen oder rötlichgelbe Nadeln (aus Methylalkohol), die im auffallenden Licht blau erscheinen. F: 109° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, schwer in Aceton.

Glutacondialdehyd-bis-[4-chlor-anil] bezw. 1-[4-Chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-chlor-anil] $C_{17}H_{14}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der chlorfreien Verbindung (S. 204) (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 319). — Gelbe wasserhaltige Nadeln oder gelb- oder braunrote wasserfreie Nadeln. F: 108—110° (Zers.); leicht löslich in Aceton, weniger leicht in Alkohol, schwer in Äther; zersetzt sich beim Kochen mit Aceton usw., sowie beim Aufbewahren (Z., H., M.). — Bei der Einw. von Brom in methylalkoholischer Lösung entstehen 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin und N-[4-Chlor-2.6-dibrom-phenyl]-pyridiniumperbromid (Syst. No. 3051) (Z., H., M., *A.* **333**, 338). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen 4-Chlor-acetanilid und 1-[N-Acetyl-4-chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) (S. 612) (ZINCKE, SCHREYER, *A.* **353**, 380). — $C_{17}H_{14}N_2Cl_2 + HCl$. Existiert in einer roten und einer blauen Modifikation; F: 143° (Z., H., M., *A.* **333**, 319).

3-[4-Chlor-phenylimino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[4-chlor-anil]-(3) $C_{16}H_{18}ONCl = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ |\\ C:N\cdot C_6H_4Cl\end{matrix}$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin und Campherchinon (Bd. VII, S. 581) beim Erhitzen auf dem Wasserbade (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* **95**, 954). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D$: +642° (0,4152 g in 100 ccm Chloroform).

Chinon-[4-chlor-anil]-oxim bezw. 4-Chlor-4'-nitroso-diphenylamin $C_{12}H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Beim Versetzen einer gut-

gekühlten, ätherischen Lösung von N-Nitroso-4-chlor-diphenylamin (S. 619) mit alkoh. Salzsäure; das nach längerem Stehen auskrystallisierte Hydrochlorid löst man in kaltem, 60—70%igem Alkohol und fällt mit verd. Ammoniak (IKUTA, *A.* **243**, 288). — Grüne Blättchen (aus Benzol). F: 158—159°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv carminroter Farbe.

2.3.5-Trichlor-chinon-[4-chlor-anil]-(1) $C_{12}H_5ONCl_4 = C_6H_4Cl\cdot N:C_6HCl_3:O$. Zur Konstitution vgl. JACOBSON, *A.* **367**, 305. — *B.* Aus 2.3.5.4'-Tetrachlor-4-amino-diphenylamin (Syst. No. 1776) mit verd. Schwefelsäure und Chromsäure (JACOBSON, *A.* **367**, 315; vgl. J., *C.* **1898** II, 36). — Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 153°; sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (J., *A.* **367**, 316). — Wird durch konz. Schwefelsäure in Alkohol in 4-Chlor-anilin und Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634) gespalten (J., *C.* **1896** II, 36). Wird durch Reduktion in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig in 2.3.5.4'-Tetrachlor-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) übergeführt (J., *A.* **367**, 317).

1.5-Bis-[4-chlor-phenylimino]-pentanon-(2) bezw. 5-[4-Chlor-phenylimino]-1-[4-chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-ol-(4) $C_{17}H_{14}ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:N\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:C(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4Cl$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Furfurol, 4-Chlor-anilin und dessen Hydrochlorid in Alkohol (DIECKMANN, BECK, *B.* **89**, 4124). — Hydrochlorid. F: 167° (Zers.).

[Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-[4-chlor-anil], Bindon-mono-[4-chlor-anil] $C_{24}H_{14}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot N:C\lt{C_6H_4 \atop CH_2}\gt C:C\lt{CO \atop CO}\gt C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\cdot Cl\cdot NH\cdot C\lt{C_6H_4 \atop CH}\gt C:C\lt{CO \atop CO}\gt C_6H_4$. So formuliert auf Grund der Abhandlung von W. WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50** [1917], 189. — *B.* Aus Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden] (Bd. VII, S. 876) und 4-Chlor-anilin in Eisessiglösung (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3144). — Ziemlich schwer löslich.

N-Salicylal-4-chlor-anilin, Salicylaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 4-Chlor-anilin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **65**, 1945, 1947). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103°. Löslich in organischen Flüssigkeiten; ist thermotrop.

N-Anisal-4-chlor-anilin, Anisaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Ist dimorph: Aus der unterkühlten Schmelze erhält man Tafeln, die beim Erwärmen in die prismatische Form übergehen (VORLÄNDER, *B.* **40**, 1419).

N-[6-Oxy-3-methyl-benzal]-4-chlor-anilin, p-Homosalicylaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) und 4-Chlor-anilin (ANSELMINO, *B.* **38**, 3991, 3997). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), die sich beim Erhitzen immer mehr rot färben. Schmilzt bei 154,5° zu einer orangeroten Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf 140—145° zu Krystallen gleicher Farbe erstarren. Bei weiterem Abkühlen tritt eine Aufhellung nach Gelb ein.

4-Methoxy-benzophenon-[4-chlor-anil] $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Methoxy-benzophenonchlorid (Bd. VI, S. 677) und 3 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin in Chloroform (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3519). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 104°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. — Wird von verd. Säuren leicht in 4-Methoxy-benzophenon und 4-Chlor-anilin zerlegt.

Ameisensäure-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von N-Chlor-formanilid (S. 562) unter Wasser (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *B.* **32**, 3636). Bei der Einw. von Säuren auf N-Chlor-formanilid (SLOSSON, *Am.* **29**, 304). Beim 1/2-stdg. Kochen von Ameisensäure mit 4-Chlor-anilin (SL., *Am.* **29**, 304). — Platten (aus Wasser). F: 101° (SL.), 102° (CH., O., H.). Löslich in Äther, Chloroform, heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (SL.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 457. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßrige Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401.

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin mit 1 Mol.-Gew. Dichlormethyl-formamidin-hydrochlorid (Bd. II, S. 90) in Benzol (DAINS, *B.* **35**, 2499). — Nadeln (aus wenig Benzol). F: 179°. Wird von Alkohol leicht zersetzt. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2Cl_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (Zers.).

Essigsäure-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von Acetanilid in Wasser (MILLS, *Proc. Royal Soc. London,* **10**, 591; *A.* **121**, 284; SLOSSON, *Am.* **26**, 302). Bei der Einw. von Chlor auf Acetanilid in Eisessig, neben 2-Chlor-acetanilid und etwas 2.4-Dichlor-acetanilid (JONES, ORTON, *Soc.* **65**, 1059). Aus Acetanilid und Kaliumhypochloritlösung in sehr verd.

Essigsäure (CASTORO, *G.* **28** II, 313). Beim Eintragen von 20 Tln. einer $10^0/_0$ CaO_2Cl_2 enthaltenden Chlorkalklösung in eine Lösung von 1 Tl. Acetanilid in 2 Tln. Eisessig und 2 Tln. Alkohol, verdünnt mit 20 Tln. Wasser, bei 50° (WITT, *B.* **8**, 1226). Bei der Einw. von Chlorkalklösung auf Acetanilid, gelöst in Eisessig, neben 2-Chlor-acetanilid und etwas 2.4-Dichlor-acetanilid (J., O., *Soc.* **95**, 1057). Bei der Einw. von in Benzol gelöstem Chlorstickstoff auf Acetanilid oder dessen Natriumverbindung (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2645). Beim Erwärmen von 4-Chlor-anilin mit Acetylchlorid (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **9**, 103; *A.* **182**, 98). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 4-Chlor-acetophenonoxim (Bd. VII, S. 282) (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69). — Nadeln (aus wäßriger Essigsäure), Tafeln (aus Alkohol oder aus Aceton). Rhombisch pyramidal (FELS, *Z. Kr.* **32**, 386; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 228). F: 172,5° (B., KU.), 173—175° (CA.), 174° (HE.), 179—180° (FE.). D^{22}: 1,385 (FE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 (B., KU.). 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff lösen 0,03 g bei 15° (J., O., *Soc.* **95**, 1458). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 457. Schmelzpunktskurve der Gemische von 4- und 2-Chlor-acetanilid: J., O., *Soc.* **95**, 1059. — Über die Bildung des N-Chlor-derivates bei der Einw. von Chlor in verd. Essigsäure vgl.: J., O., *Soc.* **95**, 1458. Liefert mit Salpetersäure (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3062; vgl. B., KU.) in Gegenwart von Acetanhydrid (ORTON, *B.* **40**, 373) 4-Chlor-2-nitro-acetanilid. Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401.

Chloressigsäure-[4-chlor-anilid] $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4.ω-Dichlor-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 282) und konz. Schwefelsäure (COLLET, *Bl.* [3] **27**, 540). Aus Chloracetylchlorid und 4-Chlor-anilin (C.). — F: 168°.

Bromessigsäure-[4-chlor-anilid] $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 4-Chlor-ω-brom-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 285) und konz. Schwefelsäure (C., *Bl.* [3] **27**, 541). Aus Bromacetylchlorid und 4-Chlor-anilin (C.). — F: 161°.

Dibromessigsäure-[4-chlor-anilid] $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus 4-Chlor-ω.ω-dibrom-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 286) und konz. Schwefelsäure (C., *Bl.* [3] **27**, 542). — F: 162—163°.

Thioessigsäure-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-thioacetanilid $C_8H_8NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylmagnesiumjodid und 4-Chlor-phenylsenföl (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 876). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 143°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser; löslich in kalten Alkalien.

Essigsäure-[N-methyl-4-chlor-anilid], N-Methyl-4-chlor-acetanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-4-chlor-anilin durch Acetylierung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465). — Platten (aus Ligroin). F: 92°.

1-[N-Acetyl-4-chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{13}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, SCHREYER, *A.* **353**, 380. — *B.* Aus salzsaurem 1-[4-Chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-chlor-anil] (S. 610) mit Essigsäureanhydrid + wasserfreiem Natriumacetat, neben 4-Chlor-acetanilid (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 321; Z., SCH., *A.* **353**, 382). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 126°; leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton, sehr wenig in Äther, Benzin (Z., SCH.).

N.N-Diacetyl-4-chlor-anilin, N-[4-Chlor-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-acetanilid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TASSINARI, *G.* **24** I, 446). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Propionsäure-[4-chlor-anilid] $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Propionsäureanhydrid (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 639, 640). Aus N-Chlor-propionanilid (S. 563) durch HCl oder Erhitzen auf ca. 180—190° (CH.). — Platten (aus Chloroform). F: 141°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure, schwer in Petroläther (CH.). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßrige Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401.

Benzoesäure-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Chlor-benzanilid (S. 563) durch Erhitzen über 160° oder beim Kochen mit Wasser (SLOSSON, *Am.* **29**, 305). Aus 4-Chlor-anilin und Benzoylchlorid (HANTZSCH, *B.* **24**, 56; S., *Am.* **29**, 306; vgl. ENGELHARDT, *J.* **1855**, 541). Durch Behandeln von anti-Phenyl-[4-chlor-phenyl]-ketoxim (Bd. VII, S. 420) mit PCl_5 in absol. Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben [4-Chlor-benzoesäure]-anilid (H.). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol), würfelförmige Krystalle (aus Wasser). F: 187—187,5° (S.), 192—193° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **97**, 453).

N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Digerieren von 2 Mol.-Gew. Benzonitril (Bd. IX, S. 275) mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin in Benzol bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. feinverteiltem Natrium (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **97**, 450). Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem 4-Chlor-anilin am Steigrohre (v. W.). Durch Erhitzen von Benzoesäure-[4-chlor-anilid] mit PCl_5 auf dem Wasserbade bis zur Verflüssigung, Abdestillieren des entstandenen $POCl_3$

im Vakuum und Eingießen des gebildeten Chlorids in konz. alkoh. Ammoniak (v. W.). — Blättchen (aus Ligroin), Prismen (aus Alkohol). *F*: 115—116°. Leicht löslich in Äther, Benzol und absol. Alkohol, schwer in kaltem Ligroin. Beim Pulverisieren stark elektrisch erregbar. Beständig gegen verd. Alkohol und salpetrige Säure. — Wird bei 4—5-stdg. Erhitzen seines salzsauren Salzes mit Wasser im Einschmelzrohre auf 150° in Benzoesäure-[4-chlor-anilid] gespalten. — Hydrochlorid. Farblose Prismen. F: 103—108° (Zers.). Wenig löslich in konz. Salzsäure. — Nitrit. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich von 90—111° unter Gasentwicklung. — Nitrat. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{11}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Braungelbe Prismen (aus heißer, gesättigter, alkoholischer Lösung). F: 183°. — $C_{13}H_{11}N_2Cl + HCl + AuCl_3$. Nädelchen. F: 179—180°. — $2C_{13}H_{11}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nädelchen. F: 212° (starke Zers.).

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-anilinoformyl-benzamidin $C_{20}H_{16}ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin, gelöst in Äther, mit der berechneten Menge Phenylisocyanat (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 461). — Nädelchen (aus Alkohol + Eisessig). *F*: 201°. Löslich in siedendem Eisessig. — Zerfällt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. verd. Schwefelsäure bei 120—130° in Anilinsulfat und Benzoesäure-[4-chlor-anilid] unter CO_2- und NH_3-Abspaltung und Verharzung.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-[allylamino-thioformyl]-benzamidin $C_{17}H_{16}N_3ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin und Allylsenföl (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 463). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 169—171°.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-anilinothioformyl-benzamidin $C_{20}H_{16}N_3ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin und Phenylsenföl auf dem Wasserbade (v. W., *J. pr.* [2] **67**, 462). — Prismen (aus heißem Alkohol oder siedendem Benzol). F: 148—151°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Benzol, schwer in heißem Ligroin.

Benzoesäure-[4-chlor-anilid]-oxim $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim vorsichtigen Eintragen von N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin in eine siedende wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (v. W., *J. pr.* [2] **67**, 470). Aus Benzoesäure-[4-chlor-phenylimid]-chlorid und Hydroxylamin in alkoholisch-ätherischer Lösung (LEY, *B.* **31**, 242). - Blättchen (aus Alkohol) (L.) oder Prismen (aus Alkohol) mit 1 Mol. Krystallalkohol (v. W.). Schmilzt alkoholhaltig bei 173—174° und nach dem Erhitzen auf 100° alkoholfrei bei 183—184° (v. W.), 183° (L.). Verwittert rasch an der Luft (v. W.). Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer in Ligroin; Eisenchloridreaktion in Alkohol: blau, in Äther: rotbraun (L.). — Pikrat. $C_{13}H_{11}ON_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Stark lichtbrechende braune Prismen (v. W.).

4-Chlor-benzoesäure-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Dichlor-benzophenonoxim (Bd. VII, S. 421) mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° (DITTRICH, *A.* **264**, 176). — Blättchen (aus Alkohol). F: 207—208°.

Thiobenzoesäure-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_{10}NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff im Druckrohr auf 180°, neben rhodanwasserstoffsaurem N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 464). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). *F*: 146—147°.

Benzoesäure-bis-[4(?)-chlor-phenyl]-amid, 4.4'(?)-Dichlor-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{13}ONCl_2 = (C_6H_4Cl)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine erwärmte Lösung von Benzoesäure-diphenylamid (S. 270) in $CHCl_3$ (CLAUS, SCHAARE, *B.* **15**, 1285). Durch Erwärmen von Benzoesäure-diphenylamid mit überschüssigem PCl_5 auf 150° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (CLAUS, *B.* **14**, 2368; CL., SCH., *B.* **15**, 1285). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (CL., SCH.). — Wird durch Kochen mit wäßrigen Alkalien nicht verändert; beim anhaltendem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge wird 4.4'(?)-Dichlor-diphenylamin gebildet (S. 609) (CL., SCH.).

N-[4-Chlor-phenyl]-N.N'-diacetyl-benzamidin $C_{17}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 456). — Prismen (aus heißem verd. Alkohol). F: 170°.

Benzoesäure-[4-chlor-phenylimid]-chlorid, N-[4-Chlor-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[4-chlor-anilid] mit PCl_5 in üblicher Weise (LEY, *B.* **31**, 241). — Nadeln. F: 68°.

N-[4-Chlor-phenyl]-N.N'-dibenzoyl-benzamidin $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Auf Zusatz von etwas überschüssigem Benzoylchlorid zur Lösung des N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidins in Pyridin (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 456). — Prismen (aus absol. Alkohol). *F*: 169°.

Phenylessigsäure-[4-chlor-anilid] $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzylcyanid und salzsaurem 4-Chlor-anilin durch 6-stdg. Sieden (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] **78**, 483). Aus Phenylessigsäure durch Zusammenschmelzen mit 4-Chlor-anilin (v. W., G.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 163—164°.

N-[4-Chlor-phenyl]-phenacetamidin $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzylcyanid und salzsaurem 4-Chlor-anilin im geschlossenen Rohr bei 200° (v. W., G., *J. pr.* [2] **78**, 483). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. — Hydrochlorid. Krystallwasserhaltige Prismen. F: 106—108°. — Sulfat. Leicht löslich.

Oxalsäure-mono-[4-chlor-anilid], [4-Chlor-phenyl]-oxamidsäure, 4-Chlor-oxanilsäure $C_8H_6O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. B. Aus 6 g Cyanessigsäure-[4-chlor-anilid] (s. u.) in 100 ccm Wasser durch 450—500 ccm 3%iger $KMnO_4$-Lösung im siedendem Wasserbade (PICCININI, DELPIANO, *C.* **1907 I**, 336). — Prismen aus Alkohol mit $1C_2H_6O$. Verliert an der Luft den Krystallalkohol. F: 190—191°. Sehr wenig löslich in Chloroform, Benzol, kaltem Wasser, löslicher in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton. — $KC_8H_5O_3NCl$. Blättchen (aus 70%igem Alkohol).

Oxalsäure-äthylester-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Oxalester und 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin bei 180—200° (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 158). — Platten (aus Alkohol). F: 155°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

Oxalsäure-amid-[4-chlor-anilid], [4-Chlor-phenyl]-oxamid $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus Oxalsäure-äthylester-[4-chlor-anilid] mit warmem alkoh. Ammoniak (CH., L., *Soc.* **89**, 158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Oxalsäure-bis-[4-chlor-anilid], N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-oxamid, 4.4'-Dichloroxanilid $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Oxalester mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin oder aus Oxalsäure-äthylester-[4-chlor-anilid] mit 4-Chlor-anilin bei 180—200° (CH., L., *Soc.* **89**, 158). Durch Chlorierung von Oxanilid in siedendem Eisessig (CH., L.). Durch Erhitzen von Oxalsäure-bis-[N.4-dichlor-anilid] mit Alkohol oder HI (CH., L.). — Vierseitige Platten (aus Eisessig oder besser aus Nitrobenzol). F: 288°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Monothiooxalsäure-bis-[4-chlor-anilid], N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-monothiooxamid, 4.4'-Dichlor-monothiooxanilid $C_{14}H_{10}ON_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. B. Beim Kochen von Dithiodiglykolsäure-bis-[4-chlor-anilid] (S. 617) mit 25%iger Natronlauge (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 112). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser.

Monoselenooxalsäure-bis-[4-chlor-anilid] $C_{14}H_{10}ON_2Cl_2Se = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CSe \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. B. Aus Selendiglykolsäure-bis-[4-chlor-anilid] (S. 617) beim Kochen mit Natronlauge (F., W., *A.* **360**, 124). — Gelblichrote Nadeln. F: 166°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Malonsäure-[4-chlor-anilid]-nitril, Cyanessigsäure-[4-chlor-anilid] $C_9H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Beim 5-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-anilin und Cyanessigester auf 195—200° (PICCININI, DELPIANO, *C.* **1907 I**, 336). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Äther, kaltem Benzol; 1 Tl. löst sich in 6714 Tln. Wasser bei 16,6°.

Dimethylmalonsäure-mono-[4-chlor-anilid] $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. Aus Dimethylmalonsäure-methylester-[4-chlor-anilid] durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (PERKIN, *Soc.* **83**, 1248). — Nadeln (aus Benzol). F: 160°.

Dimethylmalonsäure-methylester-[4-chlor-anilid] $C_{12}H_{14}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus [Furoxan-bis-dimethylmalonylsäure]-dimethylester $O_2N_2C_2[CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ (Syst. No. 4647) und 4-Chlor-anilin in Benzol, neben einer Verbindung $C_{20}H_{22}O_5N_4Cl_2$ (Syst. No. 4647) (PERKIN, *Soc.* **83**, 1246). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Petroläther.

Phthalsäure-mono-[4-chlor-anilid], N-[4-Chlor-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Man erhitzt Phthalsäureanhydrid und 4-Chlor-anilin in Gegenwart von etwas Gasolin und verseift das entstandene Imid mit wäßr. Natronlauge (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1161). — F: 180°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, weniger löslich in Toluol.

4-Chlor-carbanilsäure-äthylester, [4-Chlor-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 4-Chlor-phenylisocyanat und absol. Alkohol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 954). — Blättchen (aus Alkohol). F: 68°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in siedendem Wasser.

[4-Chlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Bei Zusatz einer Lösung von Kaliumcyanat zur Lösung von 4-Chlor-anilin in verd. Essigsäure (YOUNG, DUNSTAN, *Soc.* **93**, 1058) oder in verd. Salzsäure (DOHT, *M.* **27**, 216). Man löst 13,6 g Phenylharnstoff in 160 g 50%/$_0$iger Essigsäure und läßt bei 50° 59 ccm einer 12%/$_0$ wirksames Chlor enthaltenden Chlorkalklösung einlließen (DOHT, *M.* **27**, 218). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Phenylharnstoffs in 50%/$_0$iger Essigsäure (Do.). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylsenföl in Chloroform, Abdestillieren des Chloroforms und des entstandenen Chlorschwefels und Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak (SELL, ZIEROLD, *B.* **7**, 1233). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 204—207° (Do.), 212° (Zers.) (Y., DU.); der Schmelzpunkt schwankt je nach Art der Erhitzung; beim Schmelzen bildet sich N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (Y., DU.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol (Do.). Löst sich in konz. Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt (Y., DU.).

N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, 4-Chlor-carbanilid $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim 3-stdg. Erhitzen von 5 g Phenylurethan und 5 g 4-Chlor-anilin auf 210—215° (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 139). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 4-Chlor-anilin und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, BARDACH, B. **25**, 1364). Aus 4-Chlor-phenylisocyanat und Anilin (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **73**, 112). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237—238° (GO., BA.).

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dichlor-carbanilid $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CO$. B. Aus 4-Chlor-anilin durch Erhitzen mit Kohlensäure-diphenylester (Bd. VI, S. 158) auf 200° oder durch Einw. von $COCl_2$ (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 302). Beim 6-stdg. Erhitzen von 5 g 4-Chlor-anilin mit 2 g Urethan (Bd. III, S. 22) auf 200° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 129). Bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Harnstoff auf 180—185° (CHATTAWAY, ORTON, B. **34**, 1075). Aus [4-Chlor-phenyl]-harnstoff beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit 4-Chlor-anilin (YOUNG, DUNSTAN, *Soc.* **93**, 1058). Neben mehreren anderen Verbindungen bei der Einw. von Jod auf eine alkoholische Lösung von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 7, 28; *A.* **176**, 49). Durch Erwärmen von N.N'-Dichlor-N.N'-diphenyl-harnstoff (S. 563) mit Eisessig (CHATTAWAY, ORTON, B. **34**, 1073, 1075). — Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). Das Verhalten beim Erhitzen ist von der Art des Erhitzens abhängig (Y., DU.); es finden sich folgende Angaben: Verflüchtigt sich beim Erhitzen bis auf 270° unter teilweiser Zersetzung ohne zu schmelzen (BEIL., KU.); schmilzt bei 275° unter Zersetzung (MA., RI.-RO.); sublimiert beim Erhitzen in offenerer Capillare und schmilzt teilweise zwischen 270° und 285°, schmilzt in geschlossener Capillare bei 289° (Y., DU.); schmilzt bei 306—307° unter Sublimation (VI.); schmilzt, im geschlossenen Rohr rasch erhitzt, bei ungefähr 310° (CH., O.). Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig (VI.). — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140—145° 4-Chlor-anilin (CH., O.).

N.N'-Diphenyl-N-[4-chlor-anilinoformyl]-formamidin $C_{20}H_{16}ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. B. Bei etwa $^1/_2$-stdg. Erhitzen der über freier Flamme geschmolzenen Mischung von 4-Chlor-phenylisocyanat und N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) (VON WALTHER, *J. pr.* [2] **73**, 111). — Prismen (aus heißem Ligroin). F: 97—103°. Leicht löslich in kaltem Benzol und in heißem Ligroin. — Liefert mit Anilin N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, und mit 4-Chlor-anilin N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Chlor-phenylharnstoff und Benzoylchlorid (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* **30**, 416). Durch Einw. von 4-Chlor-phenylisocyanat auf Benzamid bei 150° (ST., E.). Bei Einw. von Phenylisocyanat auf N-Chlor-benzamid (Bd. X, S. 268) in Benzol bei Abwesenheit von Wasser (ST., E.). Durch Einw. von 4-Chlor-phenylisocyanat auf N-Chlor-benzamid bei Gegenwart von wäßr. Alkali (ST., E.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235—237°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

[4-Chlor-phenyl]-guanidin $C_7H_8N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot N:C(NH_2)_2$. B. Aus salzsaurem 4-Chlor-anilin und Cyanamid in siedendem Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 172979; *C.* **1906** II, 984). — Nitrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. Schmeckt intensiv bitter.

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{11}N_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2C:NH$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. B. Das salzsaure Salz wird erhalten durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem N.N'-Diphenyl-guanidin mit Chlorwasser, bis eine bleibende Trübung entsteht, und Verdunsten des Filtrates, wobei salzsaures N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-guanidin auskrystallisiert; man zerlegt das Salz durch Ammoniak (HOFMANN, *A.* **67**, 147). Durch Behandeln von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff mit Ammoniak und Bleioxyd in Alkohol (LOSANITSCH, *Bl.* [2] **32**, 170). — Blättchen (aus Alkohol) (H.); Nadeln. F: 140—141°

(L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (L.). — Geht beim Lösen in Salpetersäure in N.N'-Bis-[4-chlor-2 oder 3-nitro-phenyl]-harnstoff über (L.). — $2C_{13}H_{11}N_3Cl_2 + 2HCl + PtCl_4$ (H.).

N''-Amino-N.N'-bis-[4-chlor-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{12}N_4Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2C{:}N\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_4Cl)\cdot NH\cdot NH_2$. B. Neben etwas N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, durch Erhitzen von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff mit überschüssigem Hydrazinhydrat und alkoh. Kalilauge auf 110° (Busch, B. **32**, 2817; vgl. Busch, Bauer, *B.* **33**, 1058). — F: 135° (Busch).

4-Chlor-thiocarbanilsäure-O-äthylester, [4-Chlor-phenyl]-thiourethan $C_9H_{10}ONClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Jod auf eine siedende alkoholische Lösung von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff (Beilstein, Kurbatow, *A.* **176**, 49, 52). Aus 4-Chlor-phenylsenföl und Alkohol bei 140° (B., Ku.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102,5°. Siedet nicht ohne Zersetzung. — Gibt mit P_2O_5 4-Chlor-phenylsenföl.

N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 4-Chlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und 4-Chlor-anilin (Kjellin, *B.* **36**, 197). Aus 4-Chlor-phenylsenföl und Anilin (Losanitsch, *B.* **5**, 157). — Sechsseitige Tafeln. F: 152°; zersetzt sich beim Kochen mit Propylalkohol (K.).

Verbindung $C_{15}H_{16}ON_2ClS$. B. Neben anderen Produkten aus 4-Chlor-thiocarbanilid, Formaldehyd und trocknem Chlorwasserstoff (Offermann, *Ch. Z.* **29**, 1076). — Plättchen (aus Alkohol). F: 84°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure tritt Geruch nach Phenylsenföl und Formaldehyd auf.

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 4.4'-Dichlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und CS_2 in Gegenwart von 3%iger H_2O_2-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (v. Braun, Beschke, *B.* **39**, 4376). Beim Kochen von 4-Chlor-anilin mit CS_2 und Alkohol (Losanitsch, B. **5**, 156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (Lo.), 168° (Beilstein, Kurbatow, *A.* **176**, 47). Bei 13,7° lösen 1000 Tle. Äther 21,77 Tle., 1000 Tle. CS_2 0,264 Tle., 1000 Tle. 91,4%iger Alkohol 6,29 Tle. (Beil., Ku.). — Bei der Einw. von Jod auf eine siedende Lösung des Körpers in absol. Alkohol entstehen N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, N.N'.N''-Tris-[4-chlor-phenyl]-guanidin, 4-Chlor-phenylsenföl und [4-Chlor-phenyl]-thiourethan (Beil., Ku.).

4-[4-Chlor-phenyl]-thiosemicarbazid $C_7H_8N_3ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff und Hydrazinhydrat in Alkohol (Busch, Ulmer, B. **35**, 1715). — Blättchen. F: 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, siedendem Benzol, schwer in Äther, Ligroin.

4-Chlor-phenylisocyanat, 4-Chlor-phenylcarbonimid $C_7H_4ONCl = C_6H_4Cl\cdot N{:}CO$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und überschüssigem Phosgen (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 954). — Krystallinisch. F: 30—31°. Kp_{45}: 115—117°.

N.N'.N''-Tris-[4-chlor-phenyl]-guanidin $C_{19}H_{14}N_3Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_4Cl)_2$. B. Bei der Einw. von Jod auf eine siedende alkoholische Lösung von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff, neben anderen Produkten (Beilstein, Kurbatow, Ж. **7**, 28; *A.* **176**, 49). — Nadeln oder Spieße (aus CS_2). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen mit CS_2 auf 230° in 4-Chlor-phenylsenföl und N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff. Die Salze sind ausnehmend schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}N_3Cl_3 + HCl$. — $C_{19}H_{14}N_3Cl_3 + HI$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. — $2C_{19}H_{14}N_3Cl_3 + H_2SO_4$.

4-Chlor-phenylisothiocyanat, 4-Chlor-phenylsenföl $C_7H_4NClS = C_6H_4Cl\cdot N{:}CS$. *B.* Beim Behandeln einer siedenden alkoholischen Lösung von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff mit Jod (Losanitsch, B. **5**, 156; Beilstein, Kurbatow, Ж. **7**, 28; *A.* **176**, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 45—47° (B., K.), 44,5°; Kp: 249—250° (Meyer bei A. W. Hofmann, B. **13**, 13). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 130° oder mit Säuren in 4-Chlor-anilin, CO_2 und H_2S (L.).

4-Chlor-anilinoessigsäure, N-[4-Chlor-phenyl]-glycin $C_8H_8O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Kalilauge, Formaldehydlösung, KCN-Lösung und Alkohol (Schwalbe, Schulz, Jochheim, B. **41**, 3792, 3794). — Weiße Krystalle. F: 141° (Schw., Schu., J.). — Gibt durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit konz. Schwefelsäure und Gießen der Lösung auf Eis 5.5'-Dichlor-indigo-hexasulfonsäure-(4.6.7.4'.6'.7') (Syst. No. 3707) (Schw., J., B. **41**, 3801).

Amid $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. B. Aus 4-Chlor-anilin und Chloracetamid (Lumière, Perrin, *Bl.* [3] **26**, 967). — F: 125—126°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

Aminoformylthioglykolsäure-[4-chlor-anilid] $C_9H_9O_2N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. B. Man gibt zu einer warmen alkoholischen Lösung von 4-Chlor-anilin eine

Lösung von Chloressigsäure in Wasser, fügt Rhodankalium hinzu und erhitzt zum Sieden (FRERICHS, WILDT, *A.* **390**, 111). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Äther und Wasser.

Dithiodiglykolsäure-bis-[4-chlor-anilid] $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2S_2$ = $[C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Aminoformylthioglykolsäure-[4-chlor-anilid] in wäßr. Ammoniak mit H_2O_2 (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 112). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Selencyanessigsäure-[4-chlor-anilid] $C_9H_7ON_2ClSe = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-[4-chlor-anilid] und Selencyannatrium in Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure (FRERICHS, *Ar.* **241**, 210). — Nadeln. F: 178° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther.

Selendiglykolsäure-bis-[4-chlor-anilid] $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2Se$ = $(C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2Se$. *B.* Aus Chloressigsäure-[4-chlor-anilid] und K_2Se in Alkohol (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 124). — F: 190—191°.

Diselendiglykolsäure-bis-[4-chlor-anilid] $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2Se_2$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se—]_2$. *B.* Aus Selencyanessigsäure-[4-chlor-anilid] beim Kochen mit NH_3 (F., W., *A.* **360**, 123). — Gelbliche Nadeln. F: 172—173°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-[4-Chlor-anilino]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und α-Brom-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2762). — Dickflüssiges Öl. Kp: 300—306°.

α-[4-Chlor-anilino]-propionsäure-nitril $C_9H_9N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Zusatz von Acetaldehyd zu einer äther. Lösung von 4-Chlor-anilin und absoluter Blausäure (EIBNER, *A.* **302**, 355). — Blättchen (aus Äther-Petroläther). F: 114,5°. Leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Überschmelzen langsam unter HCN-Entwicklung.

4-Methoxy-thiobenzoesäure-[4-chlor-anilid], Thioanissäure-[4-chlor-anilid] $C_{14}H_{12}ONClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol und 4-Chlor-phenylsenföl bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 588). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 182°.

4-Äthoxy-thiobenzoesäure-[4-chlor-anilid] $C_{15}H_{14}ONClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylsenföl und Phenetol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 589). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 194—195°.

4-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure-[4-chlor-anilid] $C_{16}H_{16}ONClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylsenföl und Äthyl-o-tolyl-äther in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 589). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 203°.

4-Methoxy-thionaphthoesäure-(1)-[4-chlor-anilid] $C_{18}H_{14}ONClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methoxy-naphthalin, 4-Chlor-phenylsenföl und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 589). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 205—206°.

4-Äthoxy-thionaphthoesäure-(1)-[4-chlor-anilid] $C_{19}H_{16}ONClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CS \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthoxy-naphthalin, 4-Chlor-phenylsenföl und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 589). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°.

β-[4-Chlor-phenylimino]-buttersäure-nitril bezw. β-[4-Chlor-anilino]-crotonsäure-nitril $C_{10}H_9N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und 4-Chlor-anilin in verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499, 502). — Blättchen. F: 114°.

[(4-Chlor-phenyl)-iminomethyl]-malonsäure-äthylester-[4-chlor-anilid] bezw. [(4-Chlor-anilino)-methylen]-malonsäure-äthylester-[4-chlor-anilid] $C_{18}H_{16}O_3N_2Cl_2$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-formamidin (S. 611) und Malonester auf 150° (DAINS, *B.* **35**, 2508). — F: 176°. Schwer löslich in kaltem Eisessig und heißem Alkohol.

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-chlor-anil] $C_{18}H_{17}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (S. 215) in Alkohol mit 4-Chlor-anilin und Salzsäure; man zersetzt das Salz, in Methylalkohol gelöst, mit Sodalösung (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **339**, 135, 136). — Nadeln (aus Benzin). Im auffallenden Licht dunkelbraun, im durchfallenden hellgelb. F: 127° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Hydrochlorid $C_{18}H_{17}N_2Cl + HCl$. Rote Nädelchen (aus Alkohol durch Äther). F: 115—118° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von N-[4-Chlor-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051).

2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-chlor-anil] $C_{18}H_{16}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CCl:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus 2-Chlor-1-methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (S. 216) und 4-Chlor-anilin in Alkohol; man zersetzt es in alkoh. Lösung mit Soda (ZINCKE, *A.* **339**, 199). — Gelbe Flocken, die sich allmählich in rote Nädelchen verwandeln. — Hydrochlorid $C_{18}H_{16}N_2Cl_2 + HCl$. Rote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 130—132° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Aceton.

β-[4-Chlor-anilino]-brenzweinsäure-mono-[4-chlor-anilid] $C_{17}H_{16}O_3N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(NH\cdot C_6H_4Cl)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH\cdot C_6H_4Cl)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **261**, 138. — *B.* Beim Kochen des Anils $\begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot NH\cdot (CH_3)C\cdot CO \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_4Cl$ (Syst. No. 3427) mit Natronlauge (REISSERT, *B.* **23**, 552). — Krystalle (aus $CHCl_3$ + Ligroin). F: 151° (R.). Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin (R.).

N.4-Dichlor-formanilid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CHO$. *B.* Durch Zugabe der berechneten Menge Chlorkalklösung zu einer gesättigten Lösung von 4-Chlor-formanilid, die überschüssiges Kaliumdicarbonat enthält, oder zu 4-Chlor-formanilid, in Kaliumdicarbonatlösung suspendiert (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1050). — Prismen. F: 95—96°. — Verwandelt sich langsam beim Aufbewahren, in wenigen Minuten dagegen beim Erhitzen auf 200—210° in 2.4-Dichlor-formanilid.

N.4-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Ein Gemisch von gepulvertem Acetanilid und Kaliumdicarbonat wird zu überschüssiger n-Chlorkalklösung gegeben (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 278). Bei der Einw. von Chlorkalklösung auf 4-Chlor-acetanilid, suspendiert in überschüssiger Kaliumdicarbonatlösung (CH., O., *Soc.* **75**, 1051). — Platten (aus Petroläther). F: 82°; verwandelt sich bei 165° explosionsartig in 2.4-Dichlor-acetanilid (CH., O., *Soc.* **75**, 1051).

N-Chlor-[propionsäure-(4-chlor-anilid)] $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Zugeben eines großen Überschusses von Kaliumdicarbonatlösung enthaltender Natriumhypochloritlösung zu einer alkoh. Lösung von Propionsäure-[4-chlor-anilid] bei 0° (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 640). — Platten (aus Petroläther). F: 55°. Schwärzt sich beim Erhitzen auf ca. 150° und geht bei ca. 210° in Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] über.

N-Chlor-[benzoesäure-(4-chlor-anilid)] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt eine heiße alkoh. Lösung von Benzoesäure-[4-chlor-anilid] in überschüssige Kaliumhypochloritlösung, die mit $KHCO_3$ versetzt und mit Kältemischung gekühlt ist, einlaufen (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 136). — Prismen. F: 79,5°. — Die Lösung in Eisessig gibt beim Stehen Benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid].

N.N'.4.4'-Tetrachlor-oxanilid $C_{14}H_8O_2N_2Cl_4 = C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Oxanilid in siedendem Eisessig mit gesättigter Chlorkalklösung (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 157). Aus Oxalsäure-bis-[4-chlor-anilid] in der gleichen Weise (CH., L.). — Rhombenförmige Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 169°. Leicht löslich in Chloroform.

N-Chlor-N.N'-bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, N.4.4'-Trichlor-carbanilid $C_{13}H_9ON_2Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlorkalk und Kaliumdicarbonat auf eine stark gekühlte alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 1076). — Nadeln oder Platten (aus wenig Chloroform + Petroläther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 132°.

N.N'-Dichlor-N.N'-bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, N.N'.4.4'-Tetrachlor-carbanilid $C_{13}H_8ON_2Cl_4 = C_6H_4Cl\cdot NCl\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlorkalk + Kaliumdicarbonat auf eine alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (CH., O., *B.* **34**, 1076). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 171—173° unter partieller Zersetzung. — Wird von Eisessig bei 100° in N.N'-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff umgelagert.

N-Brom-4-chlor-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Cl\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäure-[4-chlor-anilid] mit unterbromiger Säure bei Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 820; vgl. CH., O., *B.* **32**, 3577). — Gelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 91° (CH., O., *Soc.* **79**, 820).

N-Brom-[propionsäure-(4-chlor-anilid)] $C_9H_9ONClBr = C_6H_4Cl\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäure-[4-chlor-anilid] und unterbromiger Säure in Gegenwart von etwas Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 640). — Gelbe Prismen. F: 71°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Geht beim Stehen der Lösung in Chloroform mit wenig Essigsäure in Propionsäure-[4-chlor-2-brom-anilid] über.

Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] $C_{12}H_{10}O_2NClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Benzolsulfonsäurechlorid (WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 426). Aus Benzolsulfon-

säureanilid und PCl_5 beim Erhitzen (W., H.). In geringer Menge durch Einw. von NaOCl-Lösung auf Benzolsulfonsäureanilid und Erwärmen des Reaktionsproduktes in Eisessig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, neben Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] (RAPER, COHEN, THOMPSON, *Soc.* **85**, 372). — Pyramiden (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (BODEWIG, *Z. Kr.* **3**, 408; *J.* **1879**, 417; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 75). F: 121—122°; löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar (W., H.).

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus p-Toluolsulfochlorid und 4-Chlor-anilin (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1184; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *C.* **1905 II**, 1476). — Prismen (aus Alkohol). F: 95° (CH.), 119° (A. G. f. A.)[1]).

N-Chlor-[benzolsulfonsäure-(4-chlor-anilid)] $C_{12}H_9O_2NCl_2S = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] in Chloroform mit HOCl-Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1184). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 97°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Chlor-[p-toluolsulfonsäure-(4-chlor-anilid)] $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] in Chloroform mit HOCl-Lösung (CH., *Soc.* **85**, 1185). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 102°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Thionyl-4-chlor-anilin $C_6H_4ONClS = C_6H_4Cl \cdot N:SO$. B. Aus 4-Chlor-anilin in benzolischer Lösung durch Zusatz von Thionylchlorid und Erhitzen bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung (MICHAELIS, HÜMME, B. **24**, 754). — Gelbe Krystalle. F: 36°. Kp: 237°.

[4-Chlor-phenyl]-sulfamidsäure $C_6H_6O_3NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_3H$. B. Durch Reduktion von 20 g 4-Chlor-1-nitro-benzol mit 100 g hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von 15 g Na_3PO_4 und 250 ccm Wasser bei 85—96° (SEYEWETZ, BLOCH, *Bl.* [4] **1**, 325). Entsteht in Form des Ammoniumsalzes und des 4-Chlor-anilin-Salzes beim Erhitzen von Sulfamidsäure mit der fünffachen Menge 4-Chlor-anilin bis zur Lösung der Säure (PAAL, *B.* **34**, 2750). — Nadeln, die sich gegen 200° dunkel färben (P.). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (P.). — Bei längerem Stehen der wäßr. Lösung entsteht schwefelsaures 4-Chlor-anilin (P.). Beim Erhitzen der N-[4-chlor-phenyl]-sulfamidsauren Salze auf 200° entstehen die Salze der 5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (P.). — $NH_4C_6H_5O_3NClS$. Tafeln, die sich gegen 205° schwärzen (P.). — $NaC_6H_5O_3NClS$. Krystalle (aus absol. Alkohol) (S., BL.). — $AgC_6H_5O_3NClS$. Nadeln (P.). — $Ba(C_6H_5O_3NClS)_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und verd. Alkohol (P.). — 4-Chlor-anilin-Salz $C_6H_6O_3NClS + C_6H_6NCl$. Nadeln, die sich bei 190° dunkel färben; schwer löslich in Alkohol (P.).

N-Nitroso-N-methyl-4-chlor-anilin, Methyl-[4-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot CH_3$. B. Aus salzsaurem N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (KOCH, B. **20**, 2459). — Hellbraune Krystalle. F: 51°.

N-Nitroso-N-phenyl-4-chlor-anilin, 4-Chlor-N-nitroso-diphenylamin, Phenyl-[4-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. B. Man versetzt eine Lösung von N-Phenyl-4-chlor-anilin in 70%igem Alkohol zunächst mit konz. Salzsäure und dann allmählich mit einer Natriumnitritlösung (IKUTA, *A.* **243**, 288). — Vierseitige Tafeln (aus Ligroin). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Nitroso-4-chlor-acetanilid $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-acetanilid mit nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$) in Eisessig (KÖPCKE, Dissertation [Bern 1899], 59). — Grünlichgelbliche Masse. F: 82—83° (K.), 83—84° (BAMBERGER, BAUDISCH, B. **42**, 3589). — Gibt mit H_2O_2 in kalter neutraler ätherischer Lösung [4-Chlor-phenyl]-nitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) (BAM., BAU.).

N-Nitro-4-chlor-anilin, 4-Chlor-phenylnitramin, 4-Chlor-diazobenzolsäure $C_6H_5O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NO_2$, s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-4-chlor-anilin, Methyl-[4-chlor-phenyl]-nitramin $C_7H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. Nadeln. F: 48—49° (BAMBERGER, STINGELIN, B. **30**, 1261). — Wird von H_2SO_4 in N-Methyl-4-chlor-2-nitro-anilin umgewandelt.

Phosphorsäure-mono-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-anilin-N-phosphinsäure $C_6H_7O_3NClP = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot PO(OH)_2$. B. Beim Auflösen von Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlor-anilid] (S. 620) in Ammoniak (OTTO, B. **28**, 617). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und kaltem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in 4-Chlor-anilin und H_3PO_4. Wird von Alkalien auch beim Erhitzen nicht verändert. — $Ag_2C_6H_5O_3NClP$. Nadeln (aus Wasser).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von HALBERKANN (*B.* **54**, 1846) der Schmelzpunkt 95—96° angegeben.

Phosphorsäure-diäthylester-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-anilin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_3NClP = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlor-anilid] 10 Minuten in absol. Alkohol (OTTO, *B.* **28**, 617). — Blättchen. F: 76°.

Phosphorsäure-diphenylester-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-anilin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{18}H_{15}O_3NClP = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlor-anilid] mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf 150° (OTTO, *B.* **28**, 618). — Tafeln (aus Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlor-anilid], „p-Chloranilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_5ONCl_3P = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem 4-Chlor-anilin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ (OTTO, *B.* **28**, 616). — Nadeln (aus Benzol). F: 107°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther. Zerfällt mit Wasser in 4-Chlor-anilin, Salzsäure und Phosphorsäure.

Phosphorsäure-bis-[4-chlor-anilid], „Di-p-chloranilin-N-phosphinsäure" $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl_2P = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2PO\cdot OH$.

a) Präparat von Otto. *B.* Beim Auflösen von Phosphorsäure-chlorid-bis-[4-chlor-anilid] in stark verd. Natronlauge (OTTO, *B.* **28**, 618). — Blättchen (aus Wasser). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. — Wird von konz. Schwefelsäure erst im geschlossenen Rohr bei 200° in 4-Chlor-anilin und Phosphorsäure zerlegt. — $Cu(C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2P)_2$. Blaugrüne Blättchen (aus viel heißem Wasser).

b) Präparat von Autenrieth, Rudolph. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 4-Chlor-anilin und $POCl_3$ in Gegenwart von 10%igem Alkali unter Eiskühlung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2101, 2108). — Blättchen (aus Alkohol oder Aceton durch Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure). Schmilzt unscharf bei 218° unter Braunfärbung. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Wird beim Kochen mit Wasser in 4-Chlor-anilin und Phosphorsäure gespalten. Ist gegen Alkali sehr beständig.

Phosphorsäure-chlorid-bis-[4-chlor-anilid], „Di-p-chloranilin-N-oxychlorphosphin" $C_{12}H_{10}ON_2Cl_3P = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2\cdot POCl$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem 4-Chlor-anilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 140° (OTTO, *B.* **28**, 618). — Nicht rein erhalten. Wachsartig.

Phosphorsäure-tris-[4-chlor-anilid], „tertiäres p-Chloranilin-N-phosphinoxyd" $C_{18}H_{15}ON_3Cl_3P = (C_6H_4Cl\cdot NH)_3PO$.

a) Präparat von Otto. *B.* Beim Erhitzen von 6 Mol.-Gew. salzsaurem 4-Chlor-anilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ (OTTO, *B.* **28**, 619). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 230°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

b) Präparat von Autenrieth, Rudolph. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 4-Chlor-anilin und $POCl_3$ in Gegenwart von 25%igem Alkali unter Eiskühlung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2101, 2108). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 248—250° unter schwacher Braunfärbung.

Dimeres N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-phosphorsäure-amidin, dimeres „Oxyphosphazo-p-chlorbenzol-chloranilid" $C_{24}H_{18}O_2N_4Cl_4P_2 = [C_6H_4Cl\cdot N:PO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl]_2 =$ $C_6H_4Cl\cdot N{<}{PO(NH\cdot C_6H_4Cl) \atop PO(NH\cdot C_6H_4Cl)}{>}N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Beim Erhitzen von Phosphorsäure-chlorid-bis-[4-chlor-anilid] (s. o.) bis zum Schmelzen (OTTO, *B.* **28**, 619). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° (O.). Löslich in heißem Eisessig, unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln (O.). Äußerst beständig; wird weder von konz. Salzsäure noch von Alkalien verändert (O.).

Dimeres Thiophosphorsäure-O-äthylester-[4-chlor-anil], dimerer „Sulfophosphazo-p-chlorbenzol-äthyläther" $C_{16}H_{18}O_2N_2Cl_2S_2P_2 = [C_6H_4Cl\cdot N:PS\cdot O\cdot C_2H_5]_2 =$ $C_6H_4Cl\cdot N{<}{PS(O\cdot C_2H_5) \atop PS(O\cdot C_2H_5)}{>}N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-[4-chlor-anil] (s. u.) durch Einw. von Natriumäthylat (M., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1242). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91°; leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Petroläther (M., K.).

Dimeres Thiophosphorsäure-chlorid-[4-chlor-anil], dimeres „Sulfophosphazo-p-chlorbenzolchlorid" $C_{12}H_8N_2Cl_4S_2P_2 = [C_6H_4Cl\cdot N:PSCl]_2 =$ $C_6H_4Cl\cdot N{<}{PS(Cl) \atop PS(Cl)}{>}N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Bei 4-tägigem Kochen von 25 g salzsaurem 4-Chlor-anilin mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., K., *B.* **28**, 1241). — Krystalle (aus Benzol). F: 188°; siedet unter 16 mm Druck

fast unzersetzt bei 230°; leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther; sehr beständig gegen Säuren und Alkalien (M., K.).

2.3-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des 2.3-Dichlor-1-nitro-benzols (Bd. V, S. 245) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 328; *A.* **198**, 218; HOLLEMAN, REIDING, *R.* **23**, 364). — Nadeln (aus Ligroin). F: 23—24° (B., K.), 24° (H., R.). Kp: 252° (B., K.), 250° (H., R.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin (B., K.).

Essigsäure-[2.3-dichlor-anilid], 2.3-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-anilin in Eisessig durch allmähliche Zugabe von Acetylchlorid (B., K., Ж. 11, 329; *A.* **196**, 218). — Nadeln (aus Benzol). F: 156—157° (B., K.), 157° (H., R., *R.* **23**, 364). Sehr wenig löslich in Äther und in Ligroin, ziemlich schwer in Benzol und in 50%iger Essigsäure, leichter in Alkohol (B., K.).

2.4-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dichlor-acetanilid (S. 622) mit Alkali (GRIESS, *A.* **121**, 268; BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 9, 101; *A.* **182**, 96) oder mit Salzsäure (WITT, *B.* **7**, 1602). Bei der Einw. von Salzsäure (insbesondere bei 0° gesättigter wäßriger Salzsäure) auf Nitrosobenzol, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 212, 217). Beim Erhitzen von Aceton-[4-nitro-phenylhydrazon] oder von salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin mit $ZnCl_2$ auf 185° oder von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Hydrazinsulfat und $ZnCl_2$ auf 185° (HYDE, *B.* **32**, 1816). Aus äquimolekularen Mengen 2-Chlor-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform, in analoger Weise auch aus 4-Chlor-anilin (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 1 Tl. 2.4-Dichlor-acetanilid in 4 Tln. konz. Schwefelsäure 20 Minuten auf 110—120° und gießt dann in Eiswasser (CHATTAWAY, EVANS, *Soc.* **69**, 850) oder besser auf ein Gemisch von Eis und Soda (HOLLEMAN, REIDING, *R.* **23**, 359). — Zur Reinigung kann man das 2.4-Dichlor-anilin mit überhitztem Dampf aus schwach alkalischer Flüssigkeit destillieren (CH., E.). Trennung des 2.4-Dichlor-anilins von 2-Chlor-anilin und von 4-Chlor-anilin: JONES, ORTON, *Soc.* **35**, 1058. — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol), Prismen (aus Aceton). Rhombisch (FELS, *Z. Kr.* **37**, 462). F: 61—62° (HY.; FELS), 62,5° (W.), 63° (BEI., KU.; HO., R.). Kp: 239° (W.); Kp_{759}: 245° (korr.) (BEI., KU.). D^{20}: 1,567 (RIES, *Z. Kr.* **37**, 462). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (GRIESS; W.). — Liefert beim Behandeln mit konzentrierter, salpetrigsäurefreier Salpetersäure in Gegenwart von Eisessig und Essigsäureanhydrid 2.4-Dichlor-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (ORTON, *B.* **40**, 371) und etwas 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (O., *Soc.* **81**, 812). Wird durch Einw. der äquimolekularen Menge N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform in 2.4.6-Trichlor-anilin übergeführt (CH., O.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung sofort dunkelrotviolette, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure nach kurzer Zeit dunkelrotbraune Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710). — Verwendung des diazotierten 2.4-Dichlor-anilins zur Darstellung von substantiven Trisazofarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 112820; *C.* **1900** II, 512. — $C_6H_5NCl_2 + HCl$. Nadeln (BEI., KU.). Wird durch Wasser vollständig in das freie Amin und HCl gespalten (W.). — $3C_6H_5NCl_2 + H_2SO_4$ (?) (BEI., KU.). — $2C_6H_5NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (GRIESS).

N.N-Dimethyl-2.4-dichlor-anilin $C_8H_9NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Dimethylanilin (KRELL, *B.* **5**, 878). — Flüssig. Kp: 234° (K.); Kp_{737}: 239° (FRIES, Privatmitt.). Die Salze krystallisieren nicht (K.). — $2C_8H_9NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$ (K.). Goldgelbe Nadeln. F: 198° (Zers.) (F.).

N-Phenyl-2.4-dichlor-anilin, 2.4-Dichlor-diphenylamin $C_{12}H_9NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2'.4'-Dichlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) bei 285° (ULLMANN, *A.* **355**, 340). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 64°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Salpetersäure violett, dann rotbraun.

2.4.2'.4'-Tetrachlor-diphenylamin $C_{12}H_7NCl_4 = (C_6H_3Cl_2)_2NH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Diphenylamin (GNEHM, *B.* **8**, 1040). — Prismen oder Nadeln. F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. — Natriumamalgam ist ohne Wirkung.

2.4.2'.4'-Tetrachlor-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_9NCl_4 = (C_6H_3Cl_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin (GNEHM, *B.* **8**, 1040). — Prismen. F: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther.

β.β.β-Trichlor-äthyliden-bis-[2.4-dichlor-anilin] $C_{14}H_9N_2Cl_7 = (C_6H_3Cl_2\cdot NH)_2\cdot CH\cdot CCl_3$. *B.* Durch Einw. von Chloral auf 2.4-Dichlor-anilin (EIBNER, *A.* **302**, 369). — Krystalle (aus Äther). F: 144°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge kaum angegriffen. Bleibt bei ½-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert.

N-Benzal-2.4-dichlor-anilin, Benzaldehyd-[2.4-dichlor-anil] $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit 2.4-Dichloranilin (LACHOWICZ, *M.* **8**, 697). — Tafeln (aus Alkohol). F: 84°.

Ameisensäure-[2.4-dichlor-anilid], 2.4-Dichlor-formanilid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CHO$. B. Durch 1-stdg. Erwärmen von 2 Tln. 2.4-Dichlor-anilin mit 1 Tl. 90%iger Ameisensäure (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, B. **32**, 3636; vgl. WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 385). Durch Erwärmen von N.4-Dichlor-formanilid (S. 618) unter Wasser (CH., O., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (WH., B.), 154° (CH., O., H.). — Über die Bildung des N-Chlorderivates bei der Einw. von Chlor in verd. Essigsäure vgl. ORTON, JONES, *Soc.* **95**, 1458. — $AgC_7H_4ONCl_2$. Amorpher Niederschlag (WH., B.).

N-Phenyl-N'-[2.4-dichlor-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_3Cl_2\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus Isoformanilid-O-äthyläther (S. 235) und 2.4-Dichlor-anilin (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 388). — Täfelchen (aus Benzol). F: 159°.

Essigsäure-[2.4-dichlor-anilid], 2.4-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. B. Man chloriert Acetanilid, indem man in seine wäßr. Lösung (GRIESS, *A.* **121**, 268) oder Suspension (WITT, B. **7**, 1601) bezw. essigsaure Lösung (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **8**, 101; *A.* **182**, 95) Chlor leitet, oder indem man es in verdünnt-essigsaurer Lösung mit Chlorkalk (WITT, B. **8**, 1226; vgl. JACKSON, WING, *Am.* **8**, 352) bezw. mit KOCl (CASTORO, *G.* **28** II, 314) behandelt, oder indem man es einige Minuten mit Königswasser [9 ccm Salzsäure (D: 1,19) + 30 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf 10 g Acetanilid] erhitzt (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 21). Durch Erhitzen von N.4-Dichlor-acetanilid (S. 618) unter Wasser (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1051). Durch längeres Kochen von [2.4-Dichlor-phenyl]-harnstoff (S. 623) mit Essigsäureanhydrid (DOHT, *M.* **27**, 219). — *Darst.* Man löst 1 Tl. Acetanilid in 4 Tln. 90%iger Essigsäure und leitet unter Abkühlung Chlor ein, bis eine Gewichtszunahme von 1,05 Tln. erfolgt (B., KU.). Man leitet in eine Lösung von 100 g Acetanilid in 800 ccm Eisessig in Gegenwart von 131 g gepulverten geschmolzenen Natriumacetats Chlor ein, bis die Gewichtszunahme $2Cl_2$ entspricht; bei beginnender Krystallisation während des Einleitens setzt man dieses unter Erwärmen auf dem Wasserbade fort (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1553). Man trägt überschüssigen, mit Wasser angeriebenen Chlorkalk in die auf 80° erwärmte Lösung von 1 Tl. Acetanilid in 15—20 Tln. etwa 30%iger Essigsäure ein, läßt 1 Stde. stehen, gießt dann ab und erwärmt das ausgeschiedene Öl mit Alkohol (CHATTAWAY, EVANS, *Soc.* **69**, 850). — Monoklin prismatisch (LEHMANN, *Z. Kr.* **8**, 580; KEITH, *Z. Kr.* **18**, 293; FELS, *Z. Kr.* **37**, 471; ARTINI, *Z. Kr.* **48**, 412; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 230). F: 143° (B., KU.; M., DI D.), 143—144° (CA.), 145—146° (F.), 146,4° (A.). D^{20}: 1,499 (RIES, *Z. Kr.* **37**, 471); D: 1,500 (A.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin und Benzol, leicht löslich in Eisessig, Äther, Alkohol (CA.). — Wird durch Kochen mit Natronlauge (B., KU.) oder mit Salzsäure (WITT, *B.* **7**, 1602), am besten durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (JA., WING; CH., E.) verseift. Über die Bildung des N-Chlorderivates (N.2.4-Trichlor-acetanilids) (S. 623) bei der Einw. von Chlor in verd. Essigsäure vgl. ORTON, JONES, *Soc.* **95**, 1458.

Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Aus Propionanilid durch Chlorierung in Essigsäure (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 642). Aus 2.4-Dichloranilin und Propionsäureanhydrid durch Erhitzen (CH.). — Prismen (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Chloroform.

Benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Hypochlorit auf in Eisessig gelöstes Benzanilid bei 80° (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, B. **32**, 3636). Beim Kochen von N-Formyl-N-benzoyl-2.4-dichlor-anilin (s. u.) mit verd. Salzsäure (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 386). — Nadeln (aus Alkohol). Prismen (aus Essigsäure). F: 115° (CH., O., H.), 117° (WH., B.). Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser (WH., B.). — Über die Bildung des N-Chlorderivates (S. 624) bei der Einw. von Chlor in verd. Essigsäure vgl. ORTON, JONES, *Soc.* **95**, 1458.

N-Formyl-N-benzoyl-2.4-dichlor-anilin, N-Benzoyl-2.4-dichlor-formanilid $C_{14}H_9O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N(CHO)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Silber-2.4-dichlor-formanilid (s. o.) und Benzoylchlorid in trocknem Benzol (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 386). — Prismen (aus Alkohol). F: 77°. Leicht löslich in Benzol und in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Ameisensäure und Benzoesäure-[2.4-dichloranilid].

Oxalsäure-mono-[2.4-dichlor-anilid], [2.4-Dichlor-phenyl]-oxamidsäure, 2.4-Dichlor-oxanilsäure $C_8H_5O_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. B. Bei 10 Minuten

langem Kochen von 3 g 2.4.2'.4'-Tetrachlor-oxanilid (s. u.) mit 75 ccm Alkohol und 2 g KOH (DYER, MIXTER, *Am.* **8**, 353). — F: 122°. 1 Tl. löst sich bei 25° in 808 Tln. Wasser; löslich in Alkohol und Äther. — $KC_8H_4O_3NCl_2$. Haarförmige Krystalle.

Äthylester $C_{10}H_9O_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Oxalester und 2.4-Dichlor-anilin bei 180—200° (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 159). — Prismen (aus Alkohol). F: 119°.

Oxalsäure - amid - [2.4 - dichlor - anilid], N - [2.4 - Dichlor - phenyl] - oxamid $C_8H_6O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-oxanilsäure äthylester (s. o.) mit heißem alkoh. Ammoniak (CH., L., *Soc.* **89**, 159). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Oxalsäure - bis - [2.4 - dichlor - anilid], N.N' - Bis - [2.4 - dichlor - phenyl] - oxamid, 2.4.2'.4'-Tetrachlor-oxanilid $C_{14}H_8O_2N_2Cl_4 = [C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Einleiten von Chlor in eine siedende Eisessig-Lösung von Oxanilid, neben viel 4.4'-Dichlor-oxanilid (DYER, MIXTER, *Am.* **8**, 349; CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 160). Aus Oxalester und 2½ Mol.-Gew. 2.4-Dichlor-anilin bei 180—200° (CH., L.). — Prismen (aus Nitrobenzol). F: 276° (CH., L.). Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur in Nitrobenzol leicht löslich (CH., L.).

Bernsteinsäure-bis-[2.4-dichlor-anilid], N.N'-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-succinamid, 2.4.2'.4'-Tetrachlor-succinanilid $C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_4 = [C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus 1 Tl. Succinanilid bei Einw. von Königswasser (8 Tln. HCl + 2 Tln. HNO_3) (VERDA, *G.* **32** II, 21). — Krystallisiertes Pulver. F: 245°.

[2.4-Dichlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_6ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylharnstoff und Chlorkalk in 50%iger Essigsäure bei 50° oder mit 2 Mol.-Gew. Chlor in 50%iger Essigsäure (DOHT, *M.* **27**, 219). — Nadeln (aus Wasser). F: 189°. — Gibt mit siedendem Essigsäureanhydrid 2.4-Dichlor-acetanilid.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff, 2.4.4'-Trichlor-carbanilid $C_{13}H_9ON_2Cl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-harnstoff oder N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoff in Eisessig und Chlorkalk in verd. Essigsäure (YOUNG, DUNSTAN, *Soc.* **93**, 1055, 1057). — Nadeln (aus Essigester). Schmilzt in geschlossener Capillare bei 262°, ist im offenen Rohr flüchtig, ohne zu schmelzen.

N.N' - Bis - [2.4 - dichlor - phenyl] - harnstoff, 2.4.2'.4' - Tetrachlor - carbanilid $C_{13}H_8ON_2Cl_4 = (C_6H_3Cl_2\cdot NH)_2CO$. *B.* Durch Erwärmen des N.N'-Dichlor-N.N'-bis-[4-chlor-phenyl]-harnstoffs mit Eisessig auf 100° (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 1076). — *Darst.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2.4-Dichlor-anilin mit Harnstoff auf 190—200° (CH., O.). — Nadeln (aus viel Eisessig oder Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 273° unter partieller Zersetzung.

2.4 - Dichlor - anilinoessigsäure, N - [2.4 - Dichlor - phenyl] - glycin $C_8H_7O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-anilin mit Alkohol, Kalilauge, Formaldehyd und KCN (SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3794). — Krystalle (aus Wasser). F: 127°; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SCHW., SCHU., J.). — Läßt sich durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit konz. Schwefelsäure und Gießen auf Eis in 5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo-disulfonsäure (Syst. No. 3707) überführen (SCHW., J., *B.* **41**, 3801).

N.2.4-Trichlor-formanilid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NCl\cdot CHO$. *B.* Man setzt eine Lösung von Formanilid (oder besser 2.4-Dichlor-formanilid) in Essigsäure zu überschüssiger Chlorkalklösung und erwärmt auf dem Wasserbade (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1050). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 44°. — Ziemlich beständig. Entwickelt bei ca. 200° Chlor und läßt hauptsächlich 2.4-Dichlor-formanilid zurück.

N.2.4-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetanilid, gelöst in Essigsäure, durch Einw. von Chlorkalklösung (WITT, *B.* **8**, 1226; vgl. CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1052) oder Hypochloritlösung bei 60° (CH., O., HURTLEY, *B.* **32**, 3636). — Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Acetanilid in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (CH., O., *Soc.* **79**, 280). — *Darst.* Man löst 2.4-Dichlor-acetanilid in Essigsäure, gießt in überschüssige Chlorkalklösung und erwärmt (CH., O., *Soc.* **75**, 1052). Man löst 50 g 2.4-Dichlor-acetanilid in 500 ccm Eisessig und versetzt die Lösung langsam mit einer 0,6—0,7 n-Chlorkalklösung in 5%igem Überschuß (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1554). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 78° (CH., O., *Soc.* **75**, 1052). — Ziemlich beständig (CH., O., *Soc.* **75**, 1052). Entwickelt bei 200° Chlor und hinterläßt hauptsächlich 2.4-Dichlor-acetanilid (CH., O., *Soc.* **75**, 1052). Liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit Essigsäure im geschlossenen Rohre auf 145° 2.4.6-Trichlor-acetanilid (CH., O., *Soc.* **75**, 1052). Reagiert mit aliphatischen Aminen, ferner mit Dibenzylamin unter Bildung von N-Chloraminen, mit Anilin oder kernsubstituierten Anilinen, teils unter Einführung eines Chlor-

atoms in die o- und p-Stellung zur NH_2-Gruppe, teils (insbesondere, wenn o- und p-Stellung substituiert sind) unter Bildung von Azoverbindungen, so entsteht mit Anilin 2-Chlor- und 4-Chlor-anilin, mit 2.4.6-Trichlor-anilin 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-azobenzol (CH., O., *Soc.* **79**, 462). Über den Ersatz von Brom durch Chlor bei der Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid auf bromierte Aniline vgl. CH., O., *Soc.* **79**, 822.

N-Chlor-[propionsäure-(2.4-dichlor-anilid)] $C_9H_8ONCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Propionsäure-anilid oder Propionsäure-[4-chlor-anilid] oder Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] in Gegenwart von Natriumacetat bis zur Sättigung (CHATTAWAY, *Soc.* **81**. 642). Aus Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] in Eisessig und konz. Chlorkalklösung (CH.). — Platten. F: 64°. Sehr leicht löslich in Chloroform. — Schwärzt sich beim Erhitzen über 100° und zersetzt sich bei ca. 220—230°. Wird durch heißes Wasser langsam in unterchlorige Säure und Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] gespalten. Bei Einw. von kalter Salzsäure wird unter Chlorentwicklung Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] regeneriert. Geht beim Erhitzen mit wenig Propionsäure im Einschlußrohr auf 150° in Propionsäure-[2.4.6-trichlor-anilid] über.

N-Chlor-[benzoesäure-(2.4-dichlor-anilid)] $C_{13}H_8ONCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzanilid oder Benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] und Chlorkalk in Gegenwart von Essigsäure bei 80—90° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **75**, 1054). — F: 86°. — Liefert bei 150° bis 200° Benzoylchlorid und Benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid].

N.N'-Dichlor-N.N'-bis-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff, N.N'.2.4.2'.4'-Hexachlor-carbanilid $C_{13}H_6ON_2Cl_6 = (C_6H_3Cl_2 \cdot NCl)_2CO$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine überschüssiges Kaliumacetat enthaltende Suspension des N.N'-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoffs in viel warmem Eisessig, bis alles gelöst ist (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 1077). — Platten oder Prismen (aus Chloroform und Petroläther). F: ca. 160° (Zers.). — Geht durch Erhitzen mit Eisessig in N.N'-Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff über.

N-Brom-2.4-dichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_3Cl_2 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 95—96° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 821). — Geht beim Erhitzen auf 130° in 4.6-Dichlor-2-brom-acetanilid über (CH., O., *Soc.* **79**, 821). Reagiert mit aromatischen Aminen in Chloroform ähnlich wie N.2.4-Trichlor-acetanilid (CH., O., *Soc.* **79**, 462).

N-Brom-[propionsäure-(2.4-dichlor-anilid)] $C_9H_8ONCl_2Br = C_6H_3Cl_2 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid], gelöst in Chloroform, mit unterbromiger Säure, die etwas $KHCO_3$ enthält (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 640, 643). — Hellgelbe Rhomben (aus Petroläther). F: 66°. — Beim Erhitzen auf 160—170° entsteht unter einiger Zersetzung Propionsäure-[4.6-dichlor-2-brom-anilid]. Dieselbe Umlagerung erfolgt quantitativ beim Erhitzen mit etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf 140°.

Benzolsulfonsäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{12}H_9O_2NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und 2.4-Dichlor-anilin (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1185). Aus N-Chlor-[benzolsulfonsäure-(2.4-dichlor-anilid)] (s. u.) und Alkohol (CH.). — Prismen (aus Alkohol). F: 128°.

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 2.4-Dichlor-anilin (CH., *Soc.* **85**, 1186). Aus N-Chlor-[p-toluolsulfonsäure-(2.4-dichlor-anilid)] (s. u.) und Alkohol (CH.). — Platten (aus Alkohol). F: 126°.

N-Chlor-[benzolsulfonsäure-(2.4-dichlor-anilid)] $C_{12}H_8O_2NCl_3S = C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[2.4-dichlor-anilid] in Chloroform mittels unterchloriger Säure (CH., *Soc.* **85**, 1185). Aus Benzolsulfanilid und überschüssigem Chlorkalk in Eisessig (CH.). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 89°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Chlor-[p-toluolsulfonsäure-(2.4-dichlor-anilid)] $C_{13}H_{10}O_2NCl_3S = C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dichlor-anilid] in Chloroform mittels unterchloriger Säure (CH., *Soc.* **85**, 1186). Aus p-Toluolsulfanilid und überschüssigem Chlorkalk in Eisessig (CH.). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 81°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Nitro-2.4-dichlor-anilin, 2.4-Dichlor-phenylnitramin, 2.4-Dichlor-diazobenzolsäure $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

Phosphorsäure-mono-[2.4-dichlor-anilid], 2.4-Dichlor-anilin-N-phosphinsäure $C_6H_6O_3NCl_2P = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot PO(OH)_2$. *B.* Man löst Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dichlor-anilid] (S. 625) in überschüssigem wäßr. Ammoniak und fällt mittels verd. Salzsäure unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **326**, 228). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 167°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — $CuC_6H_4O_3NCl_2P$. Blaugrünes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Phosphorsäure-diäthylester-[2.4-dichlor-anilid], 2.4-Dichlor-anilin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{10}H_{14}O_3NCl_2P = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen einer alkoh. Lösung des Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dichlor-anilids] (s. u.) (Michaelis, *A.* **326**, 229). — Nadeln. F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther.

Phosphorsäure-diphenylester-[2.4-dichlor-anilid], 2.4-Dichlor-anilin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{18}H_{14}O_3NCl_2P = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dichlor-anilid] (s. u.) beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. trocknem Phenol (Michaelis, *A.* **326**, 229). — Nadeln (aus Äther). F: 132°.

Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dichlor-anilid], „m-Dichloranilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_4ONCl_4P = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ und 1 Mol.-Gew. salzsaurem 2.4-Dichlor-anilin im Ölbade bei 145° (Michaelis, *A.* **326**, 228). — Blumenkohlartige Krystallaggregate. F: 126°.

Phosphorsäure-phenylester-bis-[2.4-dichlor-anilid] $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl_4P = (C_6H_3Cl_2\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6—7-stdg. allmählichem Erhitzen von dimerem N.N'-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-phosphorsäureamidin (s. u.) mit Phenol auf 120° (Michaelis, Silberstein, Heinrici, *B.* **29**, 724). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 227°.

Dimere Phosphorsäure-[2.4-dichlor-anilid]-[2.4-dichlor-anil], dimeres N.N'-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-phosphorsäureamidin, dimeres „Oxyphosphazodichlorbenzoldichloranilid" $C_{24}H_{14}O_2N_4Cl_8P_2 = [C_6H_3Cl_2\cdot N:PO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2]_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N{<}{PO(NH\cdot C_6H_3Cl_2) \atop PO(NH\cdot C_6H_3Cl_2)}{>}N\cdot C_6H_3Cl_2$. Zur Molekulargröße vgl. Michaelis, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem 2.4-Dichlor-anilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ und Xylol auf 140—145° (Michaelis, Silberstein, Heinrici, *B.* **29**, 724).

2.5-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 245) mit Zinn und Salzsäure (Jungfleisch, *A. ch.* [4] **15**, 259; Lesimple, *Z.* **1866**, 226). Durch Chlorieren von 3-Chlor-acetanilid in 90%/₀iger Essigsäure und Destillation des Reaktionsproduktes mit Natronlauge, neben 3.4-Dichlor-anilin (Beilstein, Kurbatow, Ж. **11**, 326, 330; *A.* **196**, 215, 220). In geringer Menge aus N.3-Dichlor-acetanilid durch 7—10-tägiges Stehen in Eisessiglösung und Verseifung des Reaktionsproduktes, neben vorwiegend 3.4-Dichlor-anilin (Chattaway, Orton, Hurtley, *Soc.* **77**, 801). Durch Erhitzen von 3.6-Dichlor-anthranilsäure ($CO_2H:NH_2 = 1:2$) (Syst. No. 1903) auf 230—240° (Graebe, Gourevitz, *B.* **33**, 2025). — Nadeln (aus Ligroin). F: 50° (J.; L.; Gr., Gou.). Kp: 251° (J.); Kp_{744}: 246° (korr.) (Noelting, Kopp, *B.* **38**, 3506). — Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser (Bei., Ku.). Ist eine schwache Base; die Salze werden durch Wasser größtenteils dissoziiert (Noe., Ko.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 2.5-Dichlor-chinon (Bd. VII, S. 632) (Levy, Schultz, *A.* **210**, 152). Liefert mit Isoamylnitrit in alkoh. Lösung (Zettel, *B.* **26**, 2472), sowie mit $NaNO_2$ in salzsaurer, durch Natriumacetat abgestumpfter Lösung (Noe., Ko.) 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228). Läßt sich in konz. Schwefelsäure glatt diazotieren (Noe., Ko.). — 2.5-Dichlor-anilin findet Verwendung zur Darstellung von Nigrophor (*Schultz, Tab.* No. 218), sowie anderer Azofarbstoffe (Cassella & Co., D. R. P. 112820; *C.* **1900** II, 512; Rohner, D. R. P. 193211; *C.* **1908** I, 503). — **Hydrochlorid.** Nadeln. F: 191—192° (Noe., Ko.). — **Sulfat.** Schuppen. F: 196—197° (Noe., Ko.). — **Nitrat.** Schuppen. Verkohlt bei 165° (Noe., Ko.).

Essigsäure-[2.5-dichlor-anilid], 2.5-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst 2.5-Dichlor-anilin in Eisessig und gibt tropfenweise Acetylchlorid hinzu (Beilstein, Kurbatow, Ж. **11**, 326; *A.* **196**, 215; Graebe, Gourevitz, *B.* **33**, 2025). — Nadeln (aus 50%/₀iger Essigsäure). F: 132° (B., K.; Gr., Gou.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in 50%/₀iger Essigsäure, sehr wenig in kaltem Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (B., K.).

Benzoesäure-[2.5-dichlor-anilid] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen von 2.5-Dichlor-anilin und Benzoylchlorid auf 160° (Noelting, Kopp, *B.* **38**, 3506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, reichlich beim Erwärmen, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, CS_2.

N.N'-Bis-[2.5-dichlor-phenyl]-thioharnstoff, 2.5.2'.5'-Tetrachlor-thiocarbanilid $C_{13}H_8N_2Cl_4S = (C_6H_3Cl_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2.5-Dichlor-anilin mit Alkohol, CS_2 und gepulvertem KOH (Noelting, Kopp, *B.* **38**, 3506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Entwickelt beim Kochen mit konz. Mineralsäuren Senfölgeruch.

N.2.5-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man säuert n/2-Chlorkalklösung mit Essigsäure an und gibt 2.5-Dichlor-acetanilid zu (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* 77, 802). — Prismen (aus Petroläther). F: 73°. — Gibt beim Stehen in Eisessiglösung wenig 2.3.6- und sehr viel mehr 2.4.5-Trichlor-acetanilid.

2.6-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dichlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 246) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 330, 337; *A.* **196**, 219, 228; KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **16** I, 100). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 39° (B., KU.; Kö., C.). — Durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Cl wird 1.2.3-Trichlor-benzol (Bd. V, S. 203) erhalten (Kö., C.).

Essigsäure-[2.6-dichlor-anilid], 2.6-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-anilin und Acetylchlorid in Eisessig (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 330; *A.* **196**, 220). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und in 50%iger Essigsäure.

3.4-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 327; *A.* **196**, 216). Durch Chlorieren von 3-Chloracetanilid in 90%iger Essigsäure und Destillation des Reaktionsproduktes mit Natronlauge, neben 2.5-Dichlor-anilin (B., K.). Aus N.3-Dichlor-acetanilid durch 7—10-tägiges Stehenlassen in Eisessiglösung und Verseifen des Reaktionsproduktes, neben wenig 2.5-Dichloranilin (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* 77, 801). Bei der Reduktion des 3-Chlor-1-nitrobenzols mit Zinn und Salzsäure zu 3-Chlor-anilin als Nebenprodukt (B., K.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 71,5°; Kp: 272° (B., K.); Kp_{15}: 145° (CH., O., H.). Schwer löslich in Ligroin (B., K.). Ist eine ziemlich starke Base; das Sulfat wird beim Kochen mit Wasser nur zum Teil zerlegt (B., K.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 112820; *C.* **1900** II, 512; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 160788; *C.* **1905** II, 186). — $2C_6H_5NCl_2 + H_2SO_4$. Blättchen. Sehr wenig löslich (CH., O., H.).

Essigsäure-[3.4-dichlor-anilid], 3.4-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-anilin und Acetylchlorid in Eisessig (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 328; *A.* **196**, 217). — Nadeln. F: 120,5°; ziemlich löslich in 50%iger Essigsäure (B., K.).

N.3.4-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man säuert n/2-Chlorkalklösung mit Essigsäure an und gibt 3.4-Dichlor-acetanilid zu (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* 77, 802). — Prismen (aus Petroläther). F: 92°. — Geht beim Stehen in Eisessiglösung in ein Gemisch von 2.3.4- und 2.4.5-Trichlor-acetanilid (s. u. und S. 627) über.

3.5-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Reduzieren von 3.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit Zinn und Salzsäure (WITT, *B.* **6**, 145) oder mit alkoh. KSH-Lösung (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 376; *A.* **197**, 84) oder mit alkoh. Na_2S_2-Lösung (BLANKSMA, *R.* **26**, 108). — Nadeln. F: 50,5° (W.). $Kp_{740,6}$: 259—260° (korr.) (B., K., Ж. 11, 329; *A.* **196**, 219). — Chlorierung in äther. Lösung führt zum Pentachloranilin (LANGER, *A.* **215**, 120).

N.N-Dimethyl-3.5-dichlor-anilin $C_8H_9NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem oder bromwasserstoffsaurem 3.5-Dichlor-anilin durch Erhitzen mit Methylalkohol im Autoklaven auf 200—240° (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *Frdl.* **5**, 106; *C.* **1900** I, 238). — Tafeln. F: 55°. Kp_{740}: 264°.

Essigsäure-[3.5-dichlor-anilid], 3.5-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-anilin und Acetylchlorid in Eisessig (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 330; *A.* **196**, 219). — F: 186—187°.

2.3.4-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.3.4-Trichlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 246) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 341; *A.* **196**, 233). Aus 2.3.4-Trichlor-acetanilid (s. u.) durch Destillation mit Natronlauge (B., KUR., Ж. 11, 341; *A.* **196**, 234). Aus 4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152) und konz. Salzsäure bei 180° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 51, 56). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67,5°; Kp_{774}: 292° (korr.); sehr leicht löslich in Alkohol (B., KUR., *A.* **196**, 234).

Essigsäure-[2.3.4-trichlor-anilid], 2.3.4-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-acetanilid durch Chlorierung in 90%iger Essigsäure, neben 2.4.5-Trichlor-acetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 341; *A.* **196**, 233). Aus 3.4-Dichloracetanilid in gleicher Weise, neben 2.4.5-Trichlor-acetanilid (B., K., Ж. 11, 341; *A.* **196**, 233).

Aus N.3.4-Trichlor-acetanilid durch 10-tägiges Stehen der Lösung in Essigsäure, neben viel 2.4.5-Trichlor-acetanilid; man trennt durch 50%/ige Essigsäure, in der im wesentlichen nur 2.3.4-Trichlor-acetanilid gelöst bleibt (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* 77, 802). — *Darst.* Man löst 1 Tl. 3-Chlor-acetanilid in 4 Tln. 90%/iger Essigsäure und leitet so lange Chlor ein, bis eine Gewichtszunahme von 0,838 Tln. erfolgt ist; dann filtriert man das beim Erkalten sich ausscheidende 2.4.5-Trichlor-acetanilid ab, fällt das Filtrat mit Wasser und kocht den Niederschlag mehrmals mit 50%/iger Essigsäure aus; die essigsaure Lösung engt man ein, wiederholt dann das Fällen und Auskochen noch einmal und läßt schließlich das 2.3.4-Trichlor-acetanilid auskrystallisieren (B., K., *A.* 196, 233). — Nadeln. F: 120° bis 122° (B., K.), 123° (CH., O., H.); sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin; in siedender 50%/iger Essigsäure leichter löslich als 2.4.5-Trichlor-acetanilid (B., K.).

N.2.3.4-Tetrachlor-acetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trichlor-acetanilid in Eisessig durch überschüssige Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* 77, 803). — Prismen. F: 113—114°.

2.3.5.4'-Tetrachlor-diphenylamin $C_{12}H_7NCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-1-[4-chlor-anilino]-benzol-diazoniumnitrat-(4) (Syst. No. 2203) beim Kochen mit absol. Alkohol (JACOBSON, *C.* 1898 II, 36; *A.* 367, 339). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in Ligroin, Äther, Alkohol.

Essigsäure-[2.3.6-trichlor-anilid], 2.3.6-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N.2.5-Trichlor-acetanilid durch 12-tägiges Stehen der Lösung in Essigsäure, neben viel 2.4.5-Trichlor-acetanilid; man trennt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* 77, 802). — F: 134,5°.

N.2.3.6-Tetrachlor-acetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trichlor-acetanilid in Eisessig durch überschüssige Chlorkalklösung (CH., O., H., *Soc.* 77, 803). — Vierseitige Prismen. F: 116°.

2.4.5-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Reduzieren von 2.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol (LESIMPLE, *A.* 137, 125). Aus 2.4.5-Trichlor-acetanilid (s. u.) beim Destillieren mit Natronlauge (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 340; *A.* 196, 233). Durch Erhitzen von 3.5.6-Trichlor-anthranilsäure ($CO_2H:NH_2 = 1:2$) (Syst. No. 1903) auf 180° (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* 34, 2111). — Nadeln (aus Ligroin oder aus 50%/igem Alkohol). F: 95—96° (B., K.), 96° (G., R.), 96,5° (L.). Siedet gegen 270° (L.). Leicht löslich in Alkohol, CS_2, 50%/iger Essigsäure, schwer in Ligroin (B., K.). Flüchtig mit Wasserdampf (G., R.). Riecht höchst unangenehm (L.; G., R.). — Verwendung zur Darstellung eines roten Monoazofarbstoffs: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 161922; *C.* 1905 II, 187.

Essigsäure-[2.4.5-trichlor-anilid], 2.4.5-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-acetanilid durch Chlorierung in 90%/iger Essigsäure, neben 2.3.4-Trichlor-acetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 341; *A.* 196, 233). Aus 2.5-Dichlor-acetanilid in gleicher Weise (B., K., *A.* 196, 233). Aus 3.4-Dichlor-acetanilid in gleicher Weise, neben 2.3.4-Trichlor-acetanilid (B., K., *A.* 196, 234). Aus N.3.4-Trichlor-acetanilid durch 10-tägiges Stehen der Lösung in Essigsäure, neben wenig 2.3.4-Trichlor-acetanilid; man trennt von diesem durch 50%/ige Essigsäure, in der im wesentlichen nur 2.3.4-Trichlor-acetanilid gelöst bleibt (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* 77, 802). Aus N.2.5-Trichlor-acetanilid durch 12-tägiges Stehen der Lösung in Essigsäure, neben wenig 2.3.6-Trichlor-acetanilid, von dem man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol trennt (CH., O., H.). — Nadeln (aus Benzol). F: 184—185° (B., K.), 190° (CH., O., H.). Schwer löslich in Benzol und noch viel schwerer in 50%/iger Essigsäure (B., K.).

N.2.4.5-Tetrachlor-acetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-acetanilid in Eisessig und Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* 77, 802). — Rosetten von Prismen (aus Petroläther). F: 96°. — Geht, mit Eisessig 2—3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 150—170° erhitzt, teilweise in 2.3.4.6-Tetrachlor-acetanilid (S. 630) über.

2.4.6-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Chlorieren von Anilin in salzsaurer Lösung (A. W. HOFMANN, *A.* 53, 8, 29, 35; vgl. BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 338; *A.* 196, 230) oder in 90%/iger Essigsäure (BEI., K.). Beim Einleiten von trocknem Chlor in 1 Teil Anilin, gelöst in 10 Tln. CS_2 oder $CHCl_3$ (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* 27, 3151). Bei der Einw. von Chlorstickstoff-Benzollösung auf Anilin oder dessen salzsaures Salz

(HENTSCHEL, *B.* **60**, 2643). Aus Anilin und SO_2Cl_2 (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] **16**, 449). 2 g **2.4-Dichlor-anilin** in 200 ccm 20%igen Salzsäure werden mit 85,3 ccm einer 0,32 n-Chlorlösung in 20%iger Salzsäure behandelt (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1553). Bei der Oxydation von N-Methyl-2.4.6-trichlor-anilin mit CrO_3 (HE.). Durch Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit konz. Salzsäure auf 200—240° (WEGSCHEIDER, *M.* **19**, 333). Durch Einw. von bei 0° gesättigter Salzsäure auf Nitrosobenzol, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 218). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 77,05° (MILLS, *A.* **176**, 355), 77,5° (BEI., K.), 78° (HE.), 78,5° (MONTAGNE, *R.* **21**, 384). $Kp_{746,0}$: 262° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Ligroin (BEI. K.). Ist unlöslich in H_3PO_4 und liefert damit keine Salze (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244). Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung ein sehr unbeständiges salzsaures Salz (HE.). — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,45) auf 190—220° erfolgt teilweiser Ersatz von Chlor durch Brom neben höherer Substitution durch Halogen (WEG., *M.* **16**, 333). Liefert beim Erhitzen mit Chlorjod im geschlossenen Rohr auf ca. 350° Hexachlorbenzol (RUOFF, *B.* **9**, 1493). Beim Erhitzen der Lösung in Eisessig mit Salpetersäure im Wasserbade entstehen 2.4.6-Trichlorphenylnitramin (Syst. No. 2219) und geringe Mengen 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-azobenzol (ORTON, *Soc.* **81**, 494); erstere Verbindung entsteht fast ausschließlich bei Zusatz von Salpetersäure und dann von Essigsäureanhydrid zur Lösung von 2.4.6-Trichlor-anilin in Eisessig in der Kälte (ORTON, *Soc.* **91**, 810). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° 2.4.6-Trichlor-acetanilid (BEI., K.). Über ein Additionsprodukt(?) aus 2.4.6-Trichloranilin und Acetylchlorid vgl. FELS, *Z. Kr.* **37**, 465. Wird durch N.2.4-Trichloracetanilid oder N-Brom-2.4-dichlor-acetanilid in Chloroform in N-Halogen-derivate übergeführt, welche rasch in 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-azobenzol übergehen (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 467). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung oder verd. Salpetersäure nach wenigen Sekunden tiefrotviolette Färbung (BAM., *B.* **35**, 3710). — Salzsaures Salz. Blättchen. Wird durch Erwärmen oder Zusatz von Wasser zerlegt (HE.). — $C_6H_4NCl_3 + HNO_3$. Nadeln. Wird durch Wasser in 2.4.6-Trichloranilin und HNO_3 zersetzt (ORTON, *Soc.* **81**, 810 Anm.).

N-Methyl-2.4.6-trichlor-anilin $C_7H_6NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf salzsaures Methylanilin in Benzol (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2645; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180204; *C.* **1907** I, 682). Bei der Einw. von Chlorstickstoff in 1—2%iger benzolischer Lösung auf Methylanilin (HENTSCHEL, *B.* **30**, 2645). Bei der Chlorierung von Dimethylanilin (KRELL, *B.* **5**, 879; vgl. FRIES, GLAHN, *A.* **346**, 147 Anm.). Bei der Einw. von Zinkstaub und Eisessig auf die aus Dimethylanilin und Chlorstickstoff entstehende Verbindung $C_{24}H_{18}N_3Cl_{15}$ (S. 155) (H., *B.* **31**, 249). — Nadeln. F: 28,5° (H., *B.* **30**, 2645), 28—29° (B. A. S. F.), 32° (K.). Kp: 256° (H., *B.* **30**, 2646), 257° (K.), 260° (H., *B.* **31**, 249). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 2.4.6-Trichlor-anilin (H., *B.* **30**, 2647). — Die Salze krystallisieren gut (K.). — Hydrochlorid. Schief abgestutzte Prismen. Wird von Wasser zerlegt, ist jedoch gegen Alkohol beständig (H., *B.* **30**, 2646). — $2C_7H_6NCl_3 + 2HCl + PtCl_4$. Honiggelbe Krystalle. Zersetzbar durch Wasser, beständig gegen Alkohol (H., *B.* **60**, 2646).

N.N-Dimethyl-2.4.6-trichlor-anilin $C_8H_8NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Alkylierung von N-Methyl-2.4.6-trichlor-anilin (FRIES, GLAHN, *A.* **346**, 147 Anm.). — Flüssigkeit. Kp_{745}: 247° (F., G.; FRIES, Privatmitteilung).

N-Äthyl-2.4.6-trichlor-anilin $C_8H_8NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylanilin durch Chlorieren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180204; *C.* **1907** I, 682). — Kp_{25}: 148° bis 153°.

2.6.5-Trichlor-chinon-[2.4.6-trichlor-anil]-(1) [1] $C_{12}H_3ONCl_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 g N-Nitro-2.4.6-trichlor-anilin in 40 ccm Eisessig mit einem Gemisch von je 20 ccm Eisessig und konz. Schwefelsäure (ORTON, SMITH, *Soc.* **97**, 392; vgl. SMITH, ORTON, *Soc.* **91**, 147). — Bronzerote Nadeln (aus verd. Aceton). F: 143°; sublimiert unter 40 mm Druck bei 225—240°; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol; liefert mit konz. Schwefelsäure 2.4.6-Trichlor-anilin und Trichlorchinon, durch Reduktion 2.3.5.2'.4'.6'-Hexachlor-4-oxy-diphenylamin (O., S.).

Ameisensäure-[2.4.6-trichlor-anilid], 2.4.6-Trichlor-formanilid $C_7H_4ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-anilin mit wasserfreier Ameisensäure (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *B.* **32**, 3636). — Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 180°.

Essigsäure-[2.4.6-trichlor-anilid], 2.4.6-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-anilin mit Acetylchlorid im geschlossenen

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2858 Anm.

Rohr auf 100° (BEILSTEIN, KURBATOW, ЖК. 11, 340; *A.* 166, 232). In geringer Menge aus Acetanilid durch Chlorieren in 90%/₀iger Essigsäure ohne Kühlung, neben viel 2.4-Dichlor-acetanilid (B., K., *A.* 196, 231). Durch Einw. eines Gemisches von Salzsäure (D: 1,19) und Salpetersäure (D: 1,398) auf Acetanilid, 2-Chlor-acetanilid, 4-Chlor-acetanilid oder 2.4-Dichlor-acetanilid auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* 38 II, 22, 24). Aus N.2.4-Trichlor-acetanilid durch Erhitzen mit Essigsäure auf 145° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 75, 1052) oder auf 130° (CH., O., HURTLEY, *B.* 32, 3636). — Nadeln. F: 204° (B., K.), 203—204° (M., DI D.). Schwer löslich in Äther, Ligroin, CS_2, leichter in Alkohol und 50%iger Essigsäure (B., K.).

Essigsäure-[N-methyl-2.4.6-trichlor-anilid], N-Methyl-2.4.6-trichlor-acetanilid $C_9H_8ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-2.4.6-trichlor-anilin durch Erwärmen mit Eisessig und Acetylchlorid unter Druck (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180204; *Frdl.* 8, 103; *C.* 1907 I, 682). — F: 89—90° (B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* 1907 I, 142). Anwendung als Camphterersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474.

Essigsäure-[N-äthyl-2.4.6-trichlor-anilid], N-Äthyl-2.4.6-trichlor-acetanilid $C_{10}H_{10}ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-2.4.6-trichlor-anilin durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180204; *Frdl.* 8, 103; *C.* 1907 I, 682). — F: 50—51° (B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* 1907 I, 142). Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474.

Propionsäure-[2.4.6-trichlor-anilid] $C_9H_8ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-anilin und Propionylchlorid beim Erhitzen (CHATTAWAY, *Soc.* 81, 643). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 161°.

Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-anilid] $C_{13}H_8ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-anilin mit Benzoylchlorid (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *B.* 32, 3637). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

Benzoesäure-[N-methyl-2.4.6-trichlor-anilid] $C_{14}H_{10}ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 96—97° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180208; *C.* 1907 I, 1474). Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 180208.

Benzoesäure-[N-äthyl-2.4.6-trichlor-anilid] $C_{15}H_{12}ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-2.4.6-trichlor-anilin und Benzoylchlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180204; *C.* 1907 I, 682). — F: 127—128°.

N.N'-Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-carbanilid $C_{13}H_6ON_2Cl_6 = (C_6H_2Cl_3 \cdot NH)_2CO$. *B.* Durch Erwärmen von N.N'-Dichlor-N.N'-bis-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff mit Eisessig auf 100°, neben N.N'-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff (CHATTAWAY, ORTON, *B.* 34, 1077). — *Darst.* Durch mehrtägiges Einleiten von Chlor in eine viel Natriumacetat enthaltende Suspension von N.N'-Diphenyl-harnstoff in Eisessig (CH., O.). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 320—325° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 140—145° in Harnstoff und 2.4.6-Trichlor-anilin gespalten.

N.2.4.6-Tetrachlor-formanilid $C_7H_3ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CHO$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-formanilid (S. 628) in Essigsäure und Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 136). — Prismen (aus Petroläther). F: 78°.

N.2.4.6-Tetrachlor-acetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-acetanilid in Essigsäure mit Chlorkalklösung (CH., O., *Soc.* 77, 136). — Prismatische Krystalle. F: 74°.

N-Chlor-[propionsäure-(2.4.6-trichlor-anilid)] $C_9H_7ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäure-[2.4.6-trichlor-anilid] in Eisessig und Chlorkalklösung (CHATTAWAY, *Soc.* 81, 643). — Platten (aus Petroläther). F: 80°. Zersetzt sich bei ca. 230°.

N-Chlor-[benzoesäure-(2.4.6-trichlor-anilid)] $C_{13}H_7ONCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-anilid] in Essigsäure und Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 136). — Prismen. — F: 89°. Mit Alkohol entsteht beim Erwärmen Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-anilid].

N.N'-Dichlor-N.N'-bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff, N.N'.2.4.6.2'.4'.6'-Oktachlor-carbanilid $C_{13}H_4ON_2Cl_8 = (C_6H_2Cl_3 \cdot NCl)_2CO$. *B.* Durch Eintragen von Chlorkalk in eine mit viel Natriumacetat versetzte Eisessig-Suspension des N.N'-Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoffs (CHATTAWAY, ORTON, *B.* 34, 1078). — Prismen (aus Chloroform und Petroläther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 190° unter Zersetzung.

N-Brom-[propionsäure-(2.4.6-trichlor-anilid)] $C_9H_7ONCl_3Br = C_6H_2Cl_3 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäure-[2.4.6-trichlor-anilid] in Chloroform und etwas $KHCO_3$ enthaltender unterbromiger Säure (CHATTAWAY, *Soc.* 81, 640, 644). — Hellgelbe Platten (aus Ligroin). F: 106°. Zersetzt sich bei ca. 180° unter Bromentwicklung.

N-Nitro-2.4.6-trichlor-anilin, 2.4.6-Trichlor-phenylnitramin, 2.4.6-Trichlor-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Chlor-N-nitro-2.4.6-trichlor-anilin, N-Nitro-N.2.4.6-tetrachlor-anilin $C_6H_2O_2N_2Cl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot NO_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-phenylnitramin (Syst. No. 2219) durch Chlorkalk in Eisessig oder durch Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes (ORTON, *Soc.* **81**, 966). — Prismen (aus Petroläther). F: 53—54°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Rosafärbung und Entwicklung von Chlor. Geht in alkoh. Lösung allmählich in 1.3.5-Trichlor-benzol über.

Phosphorsäure-dichlorid-[2.4.6-trichlor-anilid], „Trichlor-anilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_3ONCl_5P = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Trichlor-anilin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 230). — Farblose Krystalle. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther. Wird von Wasser völlig zerstört, von wäßrigen Alkalien unter Bildung der Salze des Phosphorsäure-mono-[2.4.6-trichlor-anilids] gelöst.

3.4.5-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 247) mit Sn + HCl (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 547 Anm.; vgl. COHEN, BENNETT, CROSLAND, *Soc.* **87**, 324). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100° (Z., SCH.), 94—95° (Co., B., Cr.).

Essigsäure-[3.4.5-trichlor-anilid], 3.4.5-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 207—208° (COHEN, BENNETT, CROSLAND, *Soc.* **87**, 324).

2.3.4.5-Tetrachlor-anilin $C_6H_3NCl_4 = C_6HCl_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.3.4.5-Tetrachlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 247) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **11**, 344; *A.* **196**, 237). Beim Erhitzen der Tetrachloranthranilsäure (Syst. No. 1903) über ihren Schmelzpunkt (VILLIGER, BLANGEY, *B.* **42**, 3552; vgl. TUST, *B.* **21**, 1533). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (BEI., K.; T.), 121° (V., BL.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (T.).

Essigsäure-[2.3.4.5-tetrachlor-anilid], 2.3.4.5-Tetrachlor-acetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6HCl_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 154°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (TUST, *B.* **21**, 1534).

2.3.4.6-Tetrachlor-anilin $C_6H_3NCl_4 = C_6HCl_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Chlorieren von 3-Chlor-anilin in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 548; vgl. SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3791). Man chloriert Nitrobenzol bei Gegenwart von $SbCl_3$, reduziert die bei 250—270° siedenden Anteile des Reaktionsproduktes und behandelt das erhaltene Basengemisch in 90%/₀iger Essigsäure mit überschüssigem Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **11**, 343; *A.* **196**, 236). Beim Kochen der Verbindung $C_{24}H_{13}N_2Cl_{13}$ (S. 155) mit alkoh. Kali (HENTSCHEL, *B.* **31**, 248). — Nadelbüschel (aus Ligroin). F: 88° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin (B., K.).

Essigsäure-[2.3.4.6-tetrachlor-anilid], 2.3.4.6-Tetrachlor-acetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6HCl_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrachlor-anilin und Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100° und zuletzt bei 125° (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 343; *A.* **196**, 236). In geringer Menge aus N.2.4.5-Tetrachlor-acetanilid bei 2—3-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Eisessig auf 150—170° (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* **77**, 803). — Nadeln. F: 173—174° (B., K.), 181° (CH., O., H.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in 50%/₀iger Essigsäure (B., K.). — Wird beim Destillieren mit Natronlauge und beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure nicht zerlegt (B., K.).

Essigsäure-[N-methyl-2.3.4.6-tetrachlor-anilid], N-Methyl-2.3.4.6-tetrachlor-acetanilid $C_9H_7ONCl_4 = C_6HCl_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.3.4.6-Tetrachlor-acetanilids durch Methylhalogenid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180203; *C.* **1907** I, 681). — F: 96—97° (B. A. S. F., D. R. P. 180203), 94—97° (B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142). Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474.

Essigsäure-[N-äthyl-2.3.4.6-tetrachlor-anilid], N-Äthyl-2.3.4.6-tetrachlor-acetanilid $C_{10}H_9ONCl_4 = C_6HCl_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.3.4.6-Tetrachlor-acetanilids und Äthylhalogenid (B. A. S. F., D. R. P. 180203; *C.* **1907** I, 681). — F: 73—74° (B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142). Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474.

N.2.3.4.6 - Pentachlor - acetanilid $C_8H_4ONCl_5 = C_6HCl_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrachlor-acetanilid in Eisessig und überschüssiger Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *Soc.* **77**, 803). — Prismen. F: 97°.

Essigsäure-[N-methyl-2.3.5.6-tetrachlor-anilid], N-Methyl-2.3.5.6-tetrachlor-acetanilid $C_9H_7ONCl_4 = C_6HCl_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 175° (B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142).

Essigsäure-[N-äthyl-2.3.5.6-tetrachlor-anilid], N-Äthyl-2.3.5.6-tetrachlor-acetanilid $C_{10}H_9ONCl_4 = C_6HCl_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 84—85° (B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142). Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474.

Pentachloranilin $C_6H_2NCl_5 = C_6Cl_5 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Pentachlornitrobenzol (Bd. V, S. 247) in Alkohol mit Zinn und Salzsäure (JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] **15**, 287). Beim Einleiten von Chlor in eine äther. Lösung von 3.5-Dichlor-anilin (LANGER, *A.* **215**, 120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas weniger in Ligroin (L.). — Leitet man Chlor in mit Eisessig angerührtes Pentachloranilin, so wird Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Bd. VII, S. 144) gebildet (L.).

Perchlortriphenylamin $C_{18}NCl_{15} = (C_6Cl_5)_3N$. *B.* Durch Behandlung von Triphenylamin mit Chlor erst in der Kälte, dann bei 200° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit überschüssigem Chlorjod im Druckrohr auf 350°; daneben entsteht Perchlorbenzol; man krystallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol um, wobei zuerst Perchlortriphenylamin auskrystallisiert (RUOFF, *B.* **9**, 1494). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 270°.

Essigsäure-[N-methyl-pentachloranilid], N-Methyl-2.3.4.5.6-pentachlor-acetanilid $C_9H_6ONCl_5 = C_6Cl_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 136—137° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142). Anwendung als Camphererersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474.

Essigsäure-[N-äthyl-pentachloranilid], N-Äthyl-2.3.4.5.6-pentachlor-acetanilid $C_{10}H_8ONCl_5 = C_6Cl_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 99—100° (B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142). Anwendung als Camphererersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D.R.P. 176474.

c) Brom-Derivate.

2-Brom-anilin, o-Brom-anilin $C_6H_6NBr = C_6H_4Br \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 247) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, ALSBERG, *A.* **156**, 317), mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* **73**, 254) oder mit Eisenpulver und Salzsäure (HOLLEMAN, *R.* **25**, 192). Bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure auf N-Phenyl-hydroxylamin (Syst. No. 1932), neben 4-Brom-anilin, 2.4-Dibrom-anilin und Anilin (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1504 Anm.). — Reindarstellung durch Überführung in das Acetylderivat: HEWITT, PHILLIPS, *Soc.* **79**, 165. — Krystalle. F: 31° (HÜ., AL.), 31—31,5° (FITTIG, MAGER, *B.* **7**, 1179), 32° (DO., MAR.). Erstarrungspunkt: 28,7° (HO.). Siedet unzersetzt bei 229° (FI., MAG.). Kp_{48-53}: 138—141° (NEMIROWSKI, Ж. **22**, 483; *B.* **24** Ref., 271). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (HÜ., AL.). — Wärmetönung bei der Neutralisation von 2-Brom-anilin mit Salzsäure: NE. Wärmetönung beim Lösen des salzsauren Salzes in Wasser: NE. — Gibt mit Natrium in äther. Lösung Azobenzol (Syst. No. 2092) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **10**, 1802; vgl. CLAUS, ROQUES, *B.* **16**, 909). Beim Behandeln von 2-Brom-anilin mit einer salzsauren Lösung von 2 Mol.-Gew. Chlor entsteht 4.6-Dichlor-2-brom-anilin (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1552). Wird in salzsaurer Lösung beim Durchleiten eines mit Brom gesättigten Luftstromes in 2.4.6-Tribrom-anilin (S. 663) übergeführt (KÖRNER, *G.* **4**, 328; *J.* **1875**, 342). Die Einw. von nitrosen Gasen auf 2-Brom-anilin in Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure unter starker Kühlung liefert 2-Brom-benzoldiazoniumsalz (CAMERON, *Am.* **20**, 236, 241). 2-Brom-anilin liefert, in Alkohol mit etwas überschüssiger Salzsäure und Isoamylnitrit versetzt, 2-Brom-benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 509). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen verd. Natriumnitritlösung sofort, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure in einigen Augenblicken dunkelbraunrote Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710). — $3C_6H_6NBr + 2H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser) (HÜ., AL.). — $C_6H_6NBr + HNO_3$. Tafeln (aus Wasser). Gegen Licht sehr empfindlich (HÜ., AL.). — $C_6H_6NBr + H_3PO_4$. Krystalle (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244).

N.N-Dimethyl-2-brom-anilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Brom-anilin, Na_2CO_3 und CH_3I in Wasser beim Kochen (AUWERS, *B.* **40**, 2530 Anm. 3). — Öl. Kp_{14}: 107—108°.

Verbindung aus 2-Brom-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_3N_2Br_2S = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_4Br\cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus N-Thionyl-2-brom-anilin (S. 633), 2-Brom-anilin und Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **274**, 221). — Nadeln. F: 93° (M.).

Salicylal-2-brom-anilin, Salicylaldehyd-[2-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Gelbe Prismen. F: 85—86° (STEINBRENCK, *B.* **34**, 833).

Ameisensäure-[2-brom-anilid], 2-Brom-formanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-anilin mit 90%/₀iger Ameisensäure (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2397). — F: 87°.

Essigsäure-[2-brom-anilid], 2-Brom-acetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-anilin und Acetylchlorid (KÖRNER, *G.* **4**, 330; *J.* **1875**, 342). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (K.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402.

Propionsäure-[2-brom-anilid] $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Brom-anilin und Propionsäureanhydrid durch Erhitzen auf 120° (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 818). — Prismen (aus Petroläther). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol und Petroläther.

Benzoesäure-[2-brom-anilid] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Brom-anilin und Benzoylchlorid (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 986). — Platten (aus Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Petroläther.

[2-Brom-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-phenylcyanamid (s. u.) in Alkohol mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1202; *A. ch.* [8] **15**, 171). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[2-brom-phenyl]-harnstoff, 2.2'-Dibrom-carbanilid $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = (C_6H_4Br\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Brom-anilin und 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) bei 200° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 304). Aus 2-Brom-anilin und einer 20%/₀igen Lösung von Phosgen in Toluol (VI.). — Nadeln. F: 219—220°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform, löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

N-Cyan-2-brom-anilin, 2-Brom-phenylcyanamid $C_7H_5N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CN$. *B.* Durch 35 Minuten langes Erwärmen einer Lösung von 10 g 2-Brom-anilin in 200 ccm 80%/₀igem Alkohol mit je 6,5 g $KHCO_3$ und Bromcyan bis nahe zum Siedepunkt des Alkohols (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1202; *A. ch.* [8] **15**, 170). — Nadeln. F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

N-Phenyl-N'-[2-brom-phenyl]-thioharnstoff, 2-Brom-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl (S. 453) und 2-Brom-anilin (KJELLIN, *B.* **36**, 196). — Nadeln. F: 161°.

2-Brom-anilinoessigsäure, N-[2-Brom-phenyl]-glycin $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-anilin mit alkoh. Kali, Formaldehyd und KCN (SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3795). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°. — Bräunt sich an der Luft.

N-Chlor-2-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-acetanilid in Alkohol durch eine HgO enthaltende Lösung von unterchloriger Säure (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 987). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 86°. — Geht, mit wenig Essigsäure im Druckrohr auf 120° erhitzt, in 4-Chlor-2-brom-acetanilid (S. 651) über.

N-Chlor-[propionsäure-(2-brom-anilid)] $C_9H_9ONClBr = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot CO\cdot C_2H_5$. Rhomben (aus Petroläther). F: 59° (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 818). — Geht beim Erhitzen mit etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf ca. 150° in Propionsäure-[4-chlor-2-brom-anilid] (S. 651) über.

N-Chlor-[benzoesäure-(2-brom-anilid)] $C_{13}H_9ONClBr = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2-brom-anilid] in Alkohol durch Hinzufügen einer Kaliumdicarbonat enthaltenden Kaliumhypochloritlösung (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 986). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 85°. — Geht mit Eisessig im Druckrohr auf 120° erhitzt in Benzoesäure-[4-chlor-2-brom-anilid] (S. 651) über.

N.2-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-acetanilid und einer $KHCO_3$ enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., O., *Soc.* **77**, 799). — Hellgelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 150—152°. — Beim Erhitzen mit einigen Tropfen Eisessig im Einschlußrohr auf 140° entsteht 2.4-Dibrom-acetanilid (S. 657).

N-Brom-[propionsäure-(2-brom-anilid)] $C_9H_9ONBr_2 = C_6H_4Br \cdot NBr \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Aus Propionsäure-[2-brom-anilid] und Kaliumhypobromit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 818). — Hellgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 117°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Ligroin. — Geht beim Erhitzen mit etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf 150° in Propionsäure-[2.4-dibrom-anilid] (S. 657) über.

N-Brom-[benzoesäure-(2-brom-anilid)] $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br \cdot NBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzoesäure-[2-brom-anilid] (S. 632) in Alkohol und unterbromiger Säure in Gegenwart von Quecksilberoxyd (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 986). — Dunkelgelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 99°. — Geht beim Erhitzen mit Essigsäure im geschlossenen Rohr auf 120° in Benzoesäure-[2.4-dibrom-anilid] (S. 657) über.

N-Thionyl-2-brom-anilin $C_6H_4ONBrS = C_6H_4Br \cdot N:SO$. B. Aus 2-Brom-anilin in Benzol und Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 221). — Gelbe Krystalle. F: 3—4°. Kp_{46}: 210°.

3-Brom-anilin, m-Brom-anilin $C_6H_6NBr = C_6H_4Br \cdot NH_2$. B. Durch Reduktion von 3-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 248) mit Zinn und Salzsäure (FITTIG, MAGER, B. **8**, 364; HOLLEMAN, *R.* **25**, 186), mit Eisen und Schwefelsäure (Ho.) oder mit Na_2S_2 in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **29**, 107). — Krystalle. F: 16,8° (NEMIROWSKI, Ж. **22**, 483; *B.* **24** Ref., 271), 17,5° (Ho.), 18—18,5° (FI., MA.). Erstarrungspunkt: 16,7° (Ho.). Kp: 251° (FI., MA.); Kp_{97-102}: 173—175° (NE.); Kp_{12}: 130° (Ho.). $D_4^{20,4}$: 1,5793 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **19**, 216); $D^{20,0}$: 1,5808 (Ho.). $n_\alpha^{20,4}$: 1,61900; $n_D^{20,4}$: 1,62604; $n_\gamma^{20,4}$: 1,66286 (BR.). Wärmetönung bei der Neutralisation von 3-Brom-anilin mit Salzsäure: NE. Wärmetönung bei Lösen des salzsauren Salzes in Wasser: NE. Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids: VELEY, *Soc.* **93**, 2127. — Beim Erhitzen mit Magnesiumpulver entsteht 3-Amino-phenylmagnesiumbromid (SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 71). Gibt bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) in Chloroform 6-Chlor-3-brom-anilin (S. 652) und geringere Mengen 4-Chlor-3-brom-anilin (S. 651) (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). Beim Behandeln von 3-Brom-anilin mit einer salzsauren Lösung von 3 Mol.-Gew. Chlor entsteht 2.4.6-Trichlor-3-brom-anilin (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1552). 3-Brom-anilin wird in salzsaurer Lösung beim Durchleiten eines mit Brom gesättigten Luftstromes in 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin (S. 668) übergeführt (KÖRNER, *G.* **4**, 328; *J.* **1875**, 343). Die Einw. von nitrosen Gasen auf 3-Brom-anilin in Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure unter starker Kühlung liefert 3-Brom-benzoldiazonium-Salz (CAMERON, *Am.* **20**, 236, 242). Liefert beim Erhitzen mit Phenol und Ätzkali in Gegenwart von etwas Kupfer bei 180—200° 3-Amino-diphenyläther (Syst. No. 1840) (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 104). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen verd. Natriumnitritlösung nach kurzem Stehen braune, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure nach wenigen Sekunden dunkelbraunrote Färbung (BAMBERGER, B. **35**, 3710). — $C_6H_6NBr + H_3PO_4$. Blättchen. Wird beim Kochen mit Wasser in seine Komponenten zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244). — $2C_6H_6NBr + H_3PO_4$. Krystalle (RAI., SCHT.). — Salz der 2.4.6-Tribrom-benzoesäure $C_6H_6NBr + C_7H_3O_2Br_3$. Platten (aus verd. Alkohol). F: 141°; leicht löslich in Alkohol, Aceton und siedendem Chloroform, schwer löslich in CS_2 und Petroläther (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 593). — Salz der m-Nitro-benzoesäure $C_6H_6NBr + C_7H_5O_4N$. Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Chloroform). F: 76—77° (LLO., SU.). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_6H_6NBr + C_7H_3O_8N_3$. Nadeln. F: 123° (LLO., SU.).

N.N-Dimethyl-3-brom-anilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus dem Trimethyl-[3-brom-phenyl]-ammoniumjodid (s. u.) bei der Destillation im Vakuum (WURSTER, SCHEIBE, B. **12**, 1819). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +11°. Kp: 259° (korr.). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure hellgrüne, bei 148° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (ein Nitrosoderivat?).

Trimethyl-[3-brom-phenyl]-ammoniumjodid $C_9H_{13}NBrI = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_3I$. B. Aus 3-Brom-anilin, Methyljodid und Natronlauge im Einschlußrohr bei 100° (WURSTER, SCHEIBE, B. **12**, 1818). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 201°. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Methyljodid und N.N-Dimethyl-3-brom-anilin.

N.N'-Methylen-bis-[3-brom-anilin], Bis-[3-brom-anilino]-methan $C_{13}H_{12}N_2Br_2 = (C_6H_4Br \cdot NH)_2CH_2$. B. Aus 3-Brom-anilin in Äther mit Monochlor-dimethylsulfat (Bd. I, S. 582) (HOUBEN, ARNOLD, B. **41**, 1579). — Bräunlichweiße Blättchen (aus Ligroin). F: 135°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Formaldehyd und 3-Brom-anilin. — Sulfat. Blättchen (aus Aceton).

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-brom-anilin] $C_{14}H_{11}N_2Cl_3Br_2 = (C_6H_4Br \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. B. Aus Chloral (Bd. I, S. 616) und 3-Brom-anilin in Benzol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 938). — Krystalle (aus CCl_4). F: 115—116°. Leicht löslich in Benzol. — Wird von Salzsäure in Chloral und 3-Brom-anilin gespalten.

Verbindung aus 3-Brom-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_3N_2Br_2S = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_4Br\cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus N-Thionyl-3-brom-anilin (S. 635), 3-Brom-anilin und Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **274**, 220). — Nadeln. F: 101—102° (M.).

N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) und 3-Brom-anilin (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 430; **53**, 475). — Blättchen oder Prismen. F: 135°.

Essigsäure-[3-brom-anilid], 3-Brom-acetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-anilin in Eisessig und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SCHEUFELEN, *A.* **231**, 175). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87,5° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH.; KÖRNER, *G.* **25 I**, 95). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 458. Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402.

Chloressigsäure-[3-brom-anilid] $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 30 g 3-Brom-anilin und 11 g Chloracetylchlorid in Benzol-Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzoesäure-[3-brom-anilid] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus anti-Phenyl-[3-brom-phenyl]-ketoxim (Bd. VII, S. 422) bei der BECKMANNschen Umlagerung mittels PCl_5 bei 0° (KOTTENHAHN, *A.* **264**, 174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

3-Brom-benzoesäure-[3-brom-anilid] $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus dem Oxim des 3.3'-Dibrom-benzophenon (Bd. VII, S. 423) durch BECKMANNsche Umlagerung mittels konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (HOFFMANN, *A.* **264**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

3-Brom-carbanilsäure-methylester $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäure-bromamid (Bd. IX, S. 350) und Natriummethylat (FOLIN, *Am.* **19**, 329). Aus 3-Brom-benzazid (Bd. IX, S. 351) und absol. Methylalkohol (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 198). — Weiße Krystalle (aus Chloroform und Ligroin) (F.). F: 84,5—85,5° (F.). Kp_{75}: 165—167° (C., P.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (F.).

3-Brom-carbanilsäure-äthylester, [3-Brom-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5 g 3-Brom-benzazid (Bd. IX, S. 351) mit 100 g trocknem, absol. Alkohol (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **59**, 197). — Öl. Kp_{17}: 193—194°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

[3-Brom-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt das aus 3-Brom-carbanilsäure-äthylester mit PCl_5 entstehende Chlorid $C_6H_4Br\cdot NH\cdot COCl$ mit Ammoniak (FOLIN, *Am.* **19**, 340). Durch Kochen des 3-Brom-phenylcyanamids (s. u.) mit Salzsäure (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1203; *A. ch.* [8] **15**, 172). — Nadeln (aus absol. Alkohol mit Äther + Ligroin). F: 164—185°; löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (F.).

N-Phenyl-N'-[3-brom-phenyl]-harnstoff, 3-Brom-carbanilid $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim 7-stdg. Erhitzen von 7 g 3-Brom-anilin und 6 g Phenylurethan (S. 320) auf 220—230° (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29 II**, 140). — Nadeln. F: 188—190° (KJELLIN, *B.* **39**, 195). Löslich in warmem Alkohol, weniger in kaltem, fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol (MA., Co.). — Zersetzt sich beim Umkrystallisieren partiell unter Bildung von Carbanilid (S. 352) (K.).

N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-harnstoff, 3.3'-Dibrom-carbanilid $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 3-Brom-anilin und 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 304). Beim 3-stdg. Erhitzen von 5 g 3-Brom-anilin mit 3 g Urethan (Bd. III, S. 22) auf 220° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29 II**, 127). Durch Kochen von 3-Brom-benzazid (Bd. IX, S. 351) mit Wasser (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **59**, 196). — Prismen. F: 262° (C., P.; M., R.-R.). 263° (V.). Unzersetzt sublimierend (C., P.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol (V.; C., P.).

N-Cyan-3-brom-anilin, 3-Brom-phenylcyanamid $C_7H_5N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus 10 g 3-Brom-anilin, gelöst in 200 ccm Alkohol, und je 6,5 g $KHCO_3$ und Bromcyan bei 18-stdg. Stehen (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1203; *A. ch.* [8] **15**, 172). — Blättchen (aus Benzol). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, noch weniger in Benzol, schwer in Chloroform und Wasser.

N-Phenyl-N'-[3-brom-phenyl]-thioharnstoff, 3-Brom-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}N_2BrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl (S. 453) und 3-Brom-anilin (KJELLIN, *B.* **39**, 196). — Nadeln. Schmilzt unscharf oberhalb 120°. 1 Teil löst sich in 20,3 Teilen

Alkohol von 12,5°. — Zersetzt sich beim Schmelzen, sowie beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von Thiocarbanilid (S. 394).

N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-thioharnstoff, 3.3'-Dibrom-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Br_2S$ $= C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3-Brom-anilin und CS_2 in Gegenwart von wäßr. H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, HESCHKE, *B.* **39**, 4376). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (v. BR., HE.), 135° (KJELLIN, *B.* **35**, 197). Leicht löslich in heißem Alkohol (v. BR., HE.). Löslich in 23,1 Teilen Alkohol von 12,5° (K.). Wird beim Kochen der alkoh. Lösung nicht verändert (K.).

3-Brom-phenylisocyanat, 3-Brom-phenylcarbonimid $C_7H_4ONBr = C_6H_4Br\cdot N:CO$. *B.* Aus 3-Brom-anilin, gelöst in Benzol, und $COCl_2$ (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 44). — Flüssig. Kp: 220°.

3-Brom-phenylisothiocyanat, 3-Brom-phenylsenföl $C_7H_4NBrS = C_6H_4Br\cdot N:CS$. *B.* Aus 3-Brom-anilin und Thiophosgen (Bd. III, S. 134) in Chloroform unter Zusatz von Natronlauge (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 589). — Krystalle, die bei Handwärme schmelzen. Kp: 256°.

Selencyanessigsäure-[3-brom-anilid] $C_9H_7ON_2BrSe = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-[3-brom-anilid] (S. 634) und Selencyankalium (Bd. III, S. 225) in alkoh. Lösung (FREBICHS, *Ar.* **241**, 212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther.

Diselendiglykolsäure-bis-[3-brom-anilid] $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2Se_2 = [C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se—]_2$. *B.* Durch 1/4-stdg. Kochen von Selencyanessigsäure-[3-brom-anilid] mit rauchender Salzsäure und Umkrystallisieren des größtenteils ungelöst bleibenden Produktes aus heißem Alkohol, wobei Entwicklung von Cyansäure eintritt (FREBICHS, *Ar.* **241**, 213). — Nadeln. F: 198°. Schwer löslich in Eisessig, Äther.

[4-Methoxy-thiobenzoesäure]-[3-brom-anilid], Thioanissäure-[3-brom-anilid] $C_{14}H_{12}ONBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Anisol (Bd. VI, S. 138) mit 3-Brom-phenylsenföl (s. o.) und $AlCl_3$ um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 590). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 150—151°.

[4-Äthoxy-thiobenzoesäure]-[3-brom-anilid] $C_{15}H_{14}ONBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Phenetol (Bd. VI, S. 140) mit 3-Brom-phenylsenföl und $AlCl_3$ um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (G., *J. pr.* [2] **59**, 590). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 139°.

[4-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure]-[3-brom-anilid] $C_{16}H_{16}ONBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Äthyl-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352) mit 3-Brom-phenylsenföl in Gegenwart von $AlCl_3$ um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (G., *J. pr.* [2] **59**, 590). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 144°.

[4-Methoxy-thionaphthoesäure-(1)]-[3-brom-anilid] $C_{18}H_{14}ONBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Methyl-α-naphthyl-äther (Bd. VI, S. 606) mit 3-Brom-phenylsenföl in Gegenwart von $AlCl_3$ um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (G., *J. pr.* [2] **59**, 590). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 149—150°.

[4-Äthoxy-thionaphthoesäure-(1)]-[3-brom-anilid] $C_{19}H_{16}ONBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Äthyl-α-naphthyl-äther (Bd. VI, S. 606) mit 3-Brom-phenylsenföl in Gegenwart von $AlCl_3$ um und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (G., *J. pr.* [2] **59**, 591). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 159—160°.

N-Thionyl-3-brom-anilin $C_6H_4ONBrS = C_6H_4Br\cdot N:SO$. *B.* Aus 3-Brom-anilin (S. 633) in Benzol und Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 220). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 32°.

Phosphorsäure-di-β-naphthylester-[3-brom-anilid], 3-Brom-anilin-N-phosphinsäure-β-naphthylester $C_{26}H_{19}O_3NBrP = C_6H_4Br\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. β-Naphthol mit 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-[3-brom-anilid] (s. u.) auf 200° (MICHAELIS, *A.* **326**, 234). — Nadeln. F: 166,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Beständig gegen verd. Säuren und Alkalien.

Phosphorsäure-dichlorid-[3-brom-anilid], „m-Bromanilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_5ONCl_2BrP = C_6H_4Br\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. salzsaurem 3-Brom-anilin und 1½ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade (MICHAELIS, *A.* **326**, 234). — Krystalle. F: 87°.

Phosphorsäure-anilid-bis-[3-brom-anilid] $C_{18}H_{16}ON_3Br_2P = (C_6H_4Br\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5 g dimerem N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-phosphorsäure-amidin (S. 636) mit 10 g Anilin (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 723). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 165°. Gibt beim Erhitzen dimeres N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-phosphorsäure-amidin und Anilin.

Dimeres N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-phosphorsäure-amidin, dimeres „Oxyphosphazo-m-brombenzolbromanilid" $C_{24}H_{18}O_2N_4Br_4P_2 = [C_6H_4Br\cdot N:PO\cdot NH\cdot C_6H_4Br]_2$ $= C_6H_4Br\cdot N\Big<{PO(NH\cdot C_6H_4Br) \atop PO(NH\cdot C_6H_4Br)}\Big>N\cdot C_6H_4Br$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem 3-Brom-anilin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Xylol am Rückflußkühler (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 723). — Pulver. F: 329°. — **Alkoholat** $C_{24}H_{18}O_2N_4Br_4P_2 + C_2H_6O$. *B.* Durch Auflösen der alkoholfreien Verbindung in Natriumäthylat und Zusetzen von Wasser. Blättchen. F: 203°. Das Alkoholat ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. Beständig gegen Säuren und Alkalien.

4-Brom-anilin, p-Brom-anilin $C_6H_6NBr = C_6H_4Br\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoff in Wasser, Alkohol, Benzol oder Chloroform auf Nitrosobenzol, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 218). Aus 4-Brom-1-nitro-benzol durch Reduktion mit Schwefelammonium (GRIESS, *J.* **1866**, 457) oder mit Zinn und Salzsäure (FITTIG, MAGER, *B.* **7**, 1175). Neben 2.4-Di- und 2.4.6-Tribrom-anilin, aus Anilin durch Brom in Benzol oder durch dampfförmiges, mit Luft verd. Brom (KEKULÉ, *Z.* **1866**, 688). Aus 4-Brom-acetanilid durch längeres Kochen mit alkoh. Kali (HÜBNER, *A.* **209**, 355; vgl. MILLS, *J.* **1860**, 349). Bei der Einw. von HBr auf Phenylhydroxylamin (Syst. No. 1932), neben 2-Brom-anilin, 2.4-Dibrom-anilin und Anilin (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1504 Anm.). Bei der Destillation von 5-Brom-isatin (Syst. No. 3206) mit Kali (HOFMANN, *A.* **53**, 42).

Krystalle. Rhombisch bipyramidal (ARZRUNI, *Z. Kr.* **1**, 301; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 175). Gibt mit 4-Chlor-anilin Mischkrystalle (GOSSNER, *Z. Kr.* **44**, 494). F: 63° (FI., MA.; ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **9**, 1399); 63,5° (REMMERS, *B.* 7, 347); 63—64° (HÜ.); 66,4° (KÖRNER, *G.* **4**, 328; *J.* **1875**, 342). D^{15-20}: 1,799 (im Mittel) (GOSSNER *Z. Kr.* **44**, 463). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (HÜ.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $2{,}1\times10^{-10}$ (bestimmt durch den colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2128), bei 25°: $1{,}04\times10^{-10}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726). Wärmetönung bei der Neutralisation von 4-Brom-anilin mit Salzsäure: NEMIROWSKI, Ж. **22**, 483; *B.* **24**, Ref. 271. Wärmetönung beim Lösen des salzsauren Salzes in Wasser: NEM.

Zerfällt bei mehrfacher Destillation in Anilin, 2.4-Di- und 2.4.6-Tribrom-anilin (FITTIG, BÜCHNER, *A.* **188**, 24). Beim Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von 4-Brom-anilin entsteht kein Benzidin, sondern Azobenzol (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **9**, 1398) neben Anilin (CLAUS, ROQUES, *B.* **16**, 909). Zur Zersetzung von 4-Brom-anilin durch Natrium in Alkohol vgl.: LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **36**, 474, 492. Bei kurzem Erhitzen mit Aluminium entsteht ein Produkt, das mit Wasser Anilin und etwas Benzidin liefert (SPENCER, WALLACE, *Soc.* **93**, 1831). 4-Brom-anilin liefert mit 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform 2-Chlor-4-brom-anilin (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466), mit 2 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid bildet sich 2.6-Dichlor-4-brom-anilin (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1545, 1550). Einleiten von Chlor in eine heiße Lösung von 4-Brom-anilin in konz. Salzsäure führt nach FITTIG, BÜCHNER, *A.* **188**, 21, zu 2-Chlor-4-brom-anilin und anderen Produkten; zur Chlorierung vgl. ferner REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1543, 1547. Aus salzsaurem 4-Brom-anilin erhält man bei Behandlung mit Bromwasser (A. W. HOFMANN, *A.* **53**, 51) oder beim Durchleiten eines mit Brom gesättigten Luftstromes durch die wäßr. Lösung (KÖRNER, *G.* **4**, 328; *J.* **1875**, 342) 2.4.6-Tribrom-anilin. Die Einw. von nitrosen Gasen auf 4-Brom-anilin in Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure unter starker Kühlung liefert 4-Brom-benzoldiazonium-Salz (CAMERON, *Am.* **20**, 236, 244). Salpetersaures 4-Brom-anilin liefert in wäßr. Lösung mit nitrosen Gasen 4-Brom-benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2193) und 4.4'-Dibrom-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (GRIESS, *Soc.* **20**, 66). Durch Behandlung einer alkoh. Lösung von 4-Brom-anilin mit nitrosen Gasen erhält man lediglich 4.4'-Dibrom-diazoaminobenzol (GRIESS, *A.* **121**, 269). Salzsaures 4-Brom-anilin gibt mit Isoamylnitrit in Alkohol 4-Brombenzoldiazoniumchlorid (HIRSCH, *B.* **30**, 1148; vgl. HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 509). Beim Nitrieren von 4-Brom-anilin mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig entsteht 4-Brom-2-nitroanilin (HÜBNER, *A.* **209**, 358). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,478) in konz. Schwefelsäure entsteht 4-Brom-3-nitro-anilin (S. 738) (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 266). Beim Behandeln von 4-Brom-anilin mit Salpetersäure (D: 1,5) ohne Verdünnungsmittel entsteht 2.4.6-Trinitro-anilin (HAGER, *B.* **18**, 2578). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° unter Bildung von Anilin und 2.4-Dibrom-anilin zersetzt (FITTIG, BÜCHNER, *A.* **188**, 28). Bei der Einw. von Natrium auf ein in Äther gelöstes Gemisch von 4-Brom-anilin und Propylbromid entsteht Propylanilin, Anilin und Azobenzol (CLAUS, ROQUES). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumphenolat in Gegenwart von etwas Kupfer bei 180° in einer Wasserstoffatmosphäre 4-Amino-diphenyläther (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 105). Verbindet sich in

alkoh. Lösung mit Dicyan zu Oxalsäure-bis-[4-brom-phenylamidin] (S. 644) (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 530). — Die Lösung von 4-Brom-anilin in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen verd. Natriumnitritlösung sofort tief fuchsinrote, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure nach wenigen Augenblicken tief braunrote Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710).

$C_6H_6NBr + 3HF + H_2O$. Nadeln (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 50). — $C_6H_6NBr + HCl$. Krystalle (HOFMANN, *A.* **53**, 45). Monoklin prismatisch (MÜLLER, *A.* **53**, 45; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 176). — $C_6H_6NBr + HBr + \frac{1}{2}H_2O$. An der Luft verwitternde Säulen (STAEDEL, *B.* **16**, 28). — $2C_6H_6NBr + H_2SO_4$. Blättchen (HÜBNER). Schmilzt gegen 230° unter Zersetzung (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 46). — $C_6H_6NBr + H_3PO_4$. Blättchen (aus Wasser). Wird durch siedendes Wasser nicht zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244). — Oxalat $2C_6H_6NBr + C_2H_2O_4$. Undeutliche Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (HOF., *A.* **53**, 43). — $3C_6H_6NBr + 3HNO_2 + Co(NO_2)_3$. Orangegelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser (CUNNINGHAM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1566). — $2C_6H_6NBr + 2HCl + PtCl_4$ (HOF., *A.* **53**, 42, 47).

N-Methyl-4-brom-anilin $C_7H_8NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylanilin und Brom in Eisessig, neben anderen Produkten (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 125 Anm.). Aus Methyl-[4-brom-phenyl]-nitrosamin (S. 650) durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHEIBE, *B.* **12**, 1817). — Schwach gelbes, anisartig riechendes Öl (Z., WÜRKER). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 11°; Kp: 259—260° (WU., SCH.); Kp_{14}: 137—138° (FRIES, *A.* **346**, 174); Kp_{12}: 136—138° (Z., WÜRKER). — Zersetzt sich, etwas über den Siedepunkt erhitzt, unter Bildung eines roten Farbstoffs (WU., SCH.). Beim Behandeln mit salpetriger Säure wird Methyl-[4-brom-phenyl]-nitrosamin gebildet (WU., SCH.).

N.N-Dimethyl-4-brom-anilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Dimethylanilin in Eisessig (WEBER, *B.* **8**, 715; **10**, 763; WURSTER, BERAN, *B.* **12**, 1820; FRIES, *A.* **346**, 187). Aus salzsaurem Dimethylanilin und Bromcyan in Chloroform in Gegenwart von $AlCl_3$ (FOLIN, *Am.* **19**, 332). Man behandelt das Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid (S. 638) in Wasser mit Ag_2O und kocht die filtrierte Lösung ein (WU., BE.). Beim Erwärmen von N-Methyl-4-brom-anilinoessigsäure-nitril (S. 647) mit 25%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* **41**, 2104). — Blättchen (aus Alkohol). F: 55° (WE.; WU., BE.). Kp_{722}: 247° (WE.); Kp: 264° (korr.) (WU., BE.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (FO.). Absorptionsgeschwindigkeit für Chlorwasserstoffgas: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 325. — Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-4-brom-anilin für sich auf 180° im geschlossenen Rohr treten ein blauvioletter und ein roter Farbstoff auf (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* **11**, 700). Natrium wirkt auf die Lösung des N.N-Dimethyl-4-brom-anilins in absol. Äther ein unter Bildung von Dimethylanilin (CLAUS, STERNBERG, *B.* **16**, 916). Einw. von Brom auf bromwasserstoffsaures N.N-Dimethyl-4-brom-anilin in Eisessig und in Chloroform: FRIES, *B.* **37**, 2341; *A.* **346**, 195, 196. Einw. von Brom auf N.N-Dimethyl-4-brom-anilin in Chloroform: JACKSON, CLARKE, *Am.* **34**, 286. Beim Versetzen der salzsauren Lösung des N.N-Dimethyl-4-brom-anilins mit Natriumnitrit entstehen N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin, N-Nitroso-N-methyl-4-brom-anilin (S. 650) (WURSTER, SCHEIBE, *B.* **12**, 1816; WU., BERAN, *B.* **12**, 1820), sowie N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin (KOCH, *B.* **20**, 2460). Zersetzung durch konz. Salzsäure bei 180—200°: WEBER, *B.* **10**, 764. Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-4-brom-anilin mit Bromwasserstoff auf 180° wird etwas Naphthalin gebildet (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* **11**, 700). Über die Abspaltung der Methylgruppen durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 855, 870. Läßt sich mit aktiviertem Magnesium in p-Dimethylamino-phenylmagnesiumbromid (Syst. No. 2337) überführen (EHRLICH, SACHS, *B.* **36**, 4297). Liefert beim Kochen mit Natriumamalgam in mit etwas Essigester vermischtem Xylol 4.4'-Bis-dimethylamino-quecksilberdiphenyl $Hg[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 2345) (SCHENK, MICHAELIS, *B.* **21**, 1501). Gibt mit Methyljodid und Natrium in äther. Lösung auf dem Wasserbade Dimethyl-p-toluidin (CLAUS, STERNBERG, *B.* **16**, 915).

$C_8H_{10}NBr + I_2$. *B.* Eine Lösung von 2 g N.N-Dimethyl-4-brom-anilin in 10 g Chloroform wird mit einer heißen Lösung von 2,6 g Jod in 25 g Chloroform versetzt (JACKSON, CLARKE, *Am.* **34**, 288). Schwarze Prismen. F: 115°. Mit grüner Farbe löslich in Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroin. Durch wäßr. KI-Lösung wird Jod abgespalten. Äthylbromid wirkt nicht ein.

$C_8H_{10}NBr + HCl + ClI$. *B.* Durch Zufügen von Chlorjodsalzsäure zu einer stark salzsauren Lösung von N.N-Dimethyl-4-brom-anilin bei 0° (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1144). Citronengelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 113°. Bei der Einw. von Wasser oder Ammoniak bildet sich unter teilweiser Verharzung N.N-Dimethyl-4-brom-anilin zurück. — N.N-Dimethyl-4-brom-anilin-hydrobromid. *B.* Wird am einfachsten erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin in Chloroform mit 1 Mol.-Gew. Brom versetzt und dann das Chloroform im trocknen Luftstrom abbläst (FRIES, *A.* **346**, 187). Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 105°; zersetzt sich unter Blaufärbung bei 185°. — $C_8H_{10}NBr + HBr + Br$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. N.N-Dimethyl-4-brom-anilin-hydrobromid und 1 Mol.-Gew. Brom in Eis-

essig (FRIES, *B.* 37, 2341; *A.* 346, 195). Beim Versetzen von 12 g Dimethylanilin, gelöst in 30 ccm Eisessig, mit 24 g Brom (F., *B.* 37, 2341). Dunkelrote Prismen (aus Eisessig). Sintert bei 95°, schmilzt bei 107°; leicht löslich in Eisessig, Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Äther (F., *B.* 37, 2342; *A.* 346, 195). Mit Aceton oder Disulfit wird N.N-Dimethyl-4-brom-anilin regeneriert (F., *B.* 37, 2342; *A.* 346, 195). Versetzt man die Lösung des Perbromids $C_8H_{10}NBr + HBr + Br$ in Eisessig mit wasserfreiem Natriumacetat, so entfärbt sie sich allmählich, und auf Zusatz von Ammoniak wird ein Gemisch ungefähr gleicher Teile von Monobrom- und Dibrom-dimethylanilin gefällt; bei der Zersetzung des Perbromids mit Wasser entsteht außerdem das Perbromid des Diphenochinon-(4.4')-bis-dimethylimoniumhydroxyds (Bd. VII, S. 741) (F., *A.* 346, 195; vgl. F., *B.* 37, 2342). — $C_8H_{10}NBr + HBr + 2Br$. *B.* Aus molekularen Mengen N.N-Dimethyl-4-brom-anilin-hydrobromid und Brom in Eisessig oder Chloroform (FRIES, *B.* 37, 2342; *A.* 346, 196). Aus 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 2 Mol.-Gew. Brom (F., *B.* 37, 2342; *A.* 346, 196). Dunkelrote schiefwinklige Tafeln (aus Eisessig). Sintert bei 75°, schmilzt bei 85° (F., *A.* 346, 196). Geht an der Luft in das Perbromid $C_8H_{10}NBr + HBr + Br$ über (F., *A.* 346, 196). Mit Disulfit entsteht N.N-Dimethyl-4-brom-anilin (F., *B.* 37, 2342; *A.* 346, 196). Mit Eisessig + Natriumacetat entsteht N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin neben anderen Produkten (F., *A.* 346, 196). Bei der Einw. von Wasser entsteht ebenfalls N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin, daneben aber das Perbromid des Diphenochinon-(4.4')-bis-dimethylimoniumhydroxyds (Bd. VII, S. 741) (F. *A.* 346, 196). — N.N-Dimethyl-4-brom-anilin-hydrojodid. Krystalle. F: 145° (FRIES, *A.* 346, 188). — $C_8H_{10}NBr + HI + 2I$. *B.* Beim Zufügen von Jodjodkaliumlösung zu sauren Lösungen des N.N-Dimethyl-4-brom-anilins (SAMTLEBEN, *B.* 31, 1146). Tafeln (aus Alkohol). F: 124—125°. — $2C_8H_{10}NBr + H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Blättchen (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825). — $2C_8H_{10}NBr + H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Krystalle (WU., RO.). — $2C_8H_{10}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (WEBER, *B.* 8, 715).

Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid $C_9H_{13}NBrI = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus 4-Brom-anilin, Methyljodid und Natronlauge bei 100° (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1820). — Krystalle. F: 185° (Zers.) (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1819), 200° (JONES, HILL, *Soc.* 61, 2088). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 0,12 g (J., H.).

N-Äthyl-4-brom-anilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und Äthylbromid (HOFMANN, *A.* 74, 145). Durch Bromierung von Äthylanilin in Eisessig (FRIES, *A.* 346, 182). — F: 12°.

N-Methyl-N-äthyl-4-brom-anilin $C_9H_{12}NBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromieren von Methyläthylanilin in Eisessig (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327; HILL, *C.* 1907 II, 798). Durch Kochen von N-Äthyl-4-brom-anilinoessigsäure-nitril (S. 647) mit 30%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* 41, 2108). — Erstarrt unterhalb 0° zu Nadeln; Kp: 265° (CL., Ho.); 265—268° (v. B.); Kp_{12}: 149—152° (HILL); Kp_0: 137—138° (v. B.). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 138° (HILL).

Dimethyl-äthyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-äthyl-4-brom-anilin und Methyljodid (HILL, *C.* 1907 II, 798). — Die aus dem Jodid durch Ag_2O erhaltene Ammoniumbase gibt bei der Destillation N.N-Dimethyl-4-brom-anilin (H.). — Jodid $C_{10}H_{15}BrN\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 189° (H.; JONES, H., *Soc.* 61, 2088); schwer löslich in Alkohol (H.). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 1,15 g (J., H.). Beim Erhitzen mit Methyljodid entsteht Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid (J., H.).

N.N-Diäthyl-4-brom-anilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_4Br\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Bromieren von Diäthylanilin in Eisessig (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327). — Nadeln oder Prismen. F: 33°; Kp: 270° (CL., H.). — $C_{10}H_{14}NBr + HBr$. *B.* Aus dem Perbromid $C_{10}H_{14}NBr + HBr + Br$ beim Liegen an der Luft, sowie bei der Einw. von SO_2 oder Alkalien oder von Aceton (SAMTLEBEN, *B.* 31, 1145; FRIES, *A.* 346, 211). — $C_{10}H_{14}NBr + HBr + Br$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. N.N-Diäthyl-4-brom-anilin-hydrobromid und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig oder Chloroform oder aus 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin und 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (FRIES, *A.* 346, 211; vgl. SAMTLEBEN, *B.* 31, 1145). Gelbrote Prismen (aus Eisessig), Säulen (aus Chloroform). F: 75° (F.), 81° (S.). Leicht löslich in Chloroform, sonst schwer löslich (S.). Mit Aceton oder Bisulfit entsteht N.N-Diäthyl-4-brom-anilin (F.). Mit Wasser entsteht N.N-Diäthyl-2.4-dibrom-anilin und ein bei 87° schmelzendes chinoides Derivat des Tetraäthylbenzidins (F.). — $2C_{10}H_{14}NBr + 2HBr + 3Br$. *B.* Man löst 14,9 g Diäthylanilin in 30 ccm Eisessig und versetzt mit 32 g Brom (FRIES, *A.* 346, 212). — Rote Säulen. F: 81°. Leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Chloroform. — Geht an der Luft allmählich in das Perbromid $C_{10}H_{14}NBr + HBr + Br$ über.

N-Methyl-N-propyl-4-brom-anilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylanilin (S. 167) und Brom in Eisessig (HILL, *C.* 1907 II, 798; 1906 I, 1385). — Kp_5: 149—152°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 126°.

Dimethyl-propyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-propyl-4-brom-anilin und Methyljodid oder aus N.N-Dimethyl-4-brom-anilin und Propyljodid (HILL, *C.* **1907** II, 798; **1909** I, 1385). — Die aus dem Jodid durch Ag_2O erhaltene Ammoniumbase gibt bei der Destillation N-Methyl-N-propyl-4-brom-anilin (H., *C.* **1907** II, 798). — Jodid $C_{11}H_{17}BrN \cdot I$. Krystalle. F: 170° (H., *C.* **1909** I, 1385). Beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid entsteht Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid (H., *C.* **1909** I, 1385).

N-Methyl-N-isopropyl-4-brom-anilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisopropylanilin und Brom in Eisessig (HILL, *C.* **1907** II, 798). — Krystalle (aus Alkohol). F: 34°. — Hydrobromid. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 69°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

Dimethyl-isopropyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2[CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-isopropyl-4-brom-anilin und Methyljodid (HILL, *C.* **1907** II, 798). — Die aus dem Jodid durch Ag_2O erhaltene Ammoniumbase liefert bei der Destillation N-Methyl-N-isopropyl-4-brom-anilin (H.). — Jodid $C_{11}H_{17}BrN \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 167° (H.; JONES, H., *Soc.* **91**, 2088). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 3,30 g (J., H.). Beim Erhitzen mit Methyljodid entsteht Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid (J., H.).

N-Methyl-N-butyl-4-brom-anilin $C_{11}H_{16}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylbutylanilin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (EVERATT, *Soc.* **93**, 1233). — Öl. Kp_{18-20}: 177—181°.

Dimethyl-butyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid $C_{12}H_{19}NBrI = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot I$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. N-Methyl-N-butyl-4-brom-anilin und Methyljodid (EVERATT, *Soc.* **93**, 1233). — Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 155° bis 156°. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid.

N-Methyl-N-isobutyl-4-brom-anilin $C_{11}H_{16}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisobutylanilin und Brom in Eisessig (HILL, *C.* **1907** II, 798). — Kp_9: 169—173°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 136—137°. Schwer löslich in Alkohol.

Dimethyl-isobutyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{20}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-isobutyl-4-brom-anilin und Methyljodid (HILL, *C.* **1907** II, 798). — Die aus dem Jodid durch Ag_2O erhaltene Ammoniumbase gibt bei der Destillation N-Methyl-N-isobutyl-4-brom-anilin (H.). — Jodid $C_{12}H_{19}BrN \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 167—168° (H.; JONES, H., *Soc.* **91**, 2088). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 5,69 g (J., H.). Beim Erhitzen mit Methyljodid entsteht Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid (J., H.).

N-Methyl-N-isoamyl-4-brom-anilin $C_{12}H_{18}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Methylisoamylanilin (S. 169) und Brom in Eisessig (HILL, *C.* **1907** II, 798). — Kp_5: 165° bis 170°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 89°.

Dimethyl-isoamyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{22}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2(C_5H_{11}) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-isoamyl-4-brom-anilin und Methyljodid (HILL, *C.* **1907** II, 798). — Die aus dem Jodid durch Ag_2O entstandene Ammoniumbase gibt bei der Destillation N-Methyl-N-isoamyl-4-brom-anilin (H.). — Jodid $C_{13}H_{21}BrN \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 176° (H.; JONES, HILL, *Soc.* **91**, 2088). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 2,38 g (J., H.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid (J., H.).

Dimethyl-allyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumbromid $C_{11}H_{15}NBr_2 = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH:CH_2)Br$. *B.* Beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-4-brom-anilin mit Allylbromid auf 40° (v. HALBAN, *Ph. Ch.* **67**, 148). — Über die Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen: v. H.

Methyl-äthyl-allyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{18}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus je 1 Mol.-Gew. N-Methyl-N-äthyl-4-brom-anilin und Allyljodid; es liefert mit Silberoxyd in wäßr. Alkohol die freie Base (JONES, HILL, *Soc.* **93**, 296; vgl. HILL, *C.* **1907** II, 798). — Jodid $C_{12}H_{17}BrN \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 151° (J., H.). — Saures d-Tartrat $C_{12}H_{17}BrN \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + 2H_2O$. *B.* Aus der Base in wäßr. Alkohol und 1 Mol.-Gew. Weinsäure (J., H.). Krystalle (aus Alkohol). F: 75°. Schäumt bei 110° auf. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther + Essigester erfolgt eine unvollkommene Zerlegung in die optischen Komponenten. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. *B.* Aus dem Jodid und dem Silbersalz der d-Campher-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) (J., H.). Krystalle (aus Aceton). F: 153°.

Methyl-propyl-allyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{20}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$.

a) Inaktive Form. *B.* Das Jodid entsteht aus je 1 Mol.-Gew. N-Methyl-N-propyl-4-brom-anilin und Allyljodid (JONES, HILL, *Soc.* **93**, 298). — Jodid $C_{13}H_{19}BrN\cdot I$. Täfelchen (aus Alkohol). F: 140°. — Salz der d-Campher-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315). Krystalle (aus Essigester). F: 161—162°. $[\alpha]_D$: $+10,6°$ (in Wasser, 0,3061 g in 12,736 g Lösung). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). Krystalle. Beim Umkrystallisieren aus Aceton scheidet sich das Salz einer akt. Base (s. u.) ab.

b) Aktive Form. Bildung in Form des Salzes der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure s. vorstehend. — Jodid $C_{13}H_{19}BrN\cdot I$. *B.* Aus dem α-Brom-[d-Campher]-π-sulfonat der aktiven Base (s. u.) und KI in konzentrierter wäßriger Lösung (J., H., *Soc.* **93**, 300). Krystalle (aus kaltem Alkohol). F: 142—143°. Schwer löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{16}$: $+36,4°$ (in Alkohol, 0,118 g in 9,270 g Lösung), $+57,9°$ (in Chloroform, 0,0781 g in 16,85 g Lösung); die Lösung in Chloroform wird nach 48—72-stdg. Stehen inaktiv. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{23}H_{33}O_4NBr_2S$. *B.* S. o. beim entsprechenden Salz der inakt. Base. Krystalle (aus Aceton). F: 159—160°. $[\alpha]_D^{17}$: $+72,0°$ (in Wasser, 0,1790 g in 16,022 g Lösung).

Methyl-isopropyl-allyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{20}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)[CH(CH_3)_2](CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$.

a) Inaktive Form. *B.* Das Jodid entsteht aus äquimolekularen Mengen N-Methyl-N-isopropyl-4-brom-anilin und Allyljodid (JONES, HILL, *Soc.* **93**, 301; vgl. H., *C.* **1907** II, 798). — Jodid $C_{13}H_{19}BrN\cdot I$. Rechtwinklige Prismen (aus Alkohol). F: 153° (J., H.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315). *B.* Durch Erwärmen des Jodids mit Silber-[d-campher]-β-sulfonat in feuchtem Aceton (J., H.). Beim Umkrystallisieren aus Aceton + Toluol, Aceton, schließlich Aceton + Wasser scheidet sich ein optisch nicht einheitliches, linksdrehendes Salz aus; das in der Mutterlauge verbleibende Salz liefert beim Umkrystallisieren aus Aceton und etwas Alkohol ein stark rechtsdrehendes Salz (s. u.) (J., H.).

b) Aktive Form. Bildung in Form des Salzes der [d-Campher]-β-sulfonsäure s. vorstehend. — Jodid. *B.* Aus dem zugehörigen Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (s. u.) und KI in konz. wäßr. Lösung (J., H., *Soc.* **93**, 302). F: 153°; sehr wenig löslich in Chloroform; $[\alpha]_D$: $+40,7°$ (0,1154 g in 12,69 g Alkohol) (J., H.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. *B.* S. o. beim entsprechenden Salz der inakt. Form. $[\alpha]_D^{20}$: $+41,9°$ (0,2395 g in 16,085 g Wasser) (J., H.).

Methyl-butyl-allyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{22}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$.

a) Inaktive Form. *B.* Das Jodid entsteht aus je 1 Mol.-Gew. N-Methyl-N-butyl-4-brom-anilin und Allyljodid; es liefert beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd in Alkohol die freie Base (EVERATT, *Soc.* **93**, 1229). — Jodid $C_{14}H_{21}BrN\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol mit Äther). F: 105—106°.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Das saure d-Tartrat wird erhalten, wenn man eine alkoh. Lösung der inakt. Base (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure in Alkohol versetzt und das nach Zusatz von Äther abgeschiedene Salz wiederholt aus Alkohol + Äther umkrystallisiert (E., *Soc.* **93**, 1230). — Jodid. Wird erhalten, wenn man eine Lösung des sauren d-Tartrats (s. u.) mit Sodalösung schwach alkalisch macht und dann mit festem KI behandelt. Nadeln. Schwer löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{16}$: $+27,78°$ (0,1035 g in 12,8905 g Alkohol). Die Lösung in Chloroform wird innerhalb von ca. 16 Stdn. inaktiv. — Saures d-Tartrat $C_{18}H_{26}O_6NBr + H_2O$. *B.* s. o. Nadeln. F: ca. 115°, die Schmelze wird bei 141° unter Schäumen klar. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{16}$: $+31,49°$ (0,2328 g in 15,7693 g Wasser). Drehung bei verschiedenen Temperaturen: E., *Soc.* **93**, 1231.

c) Linksdrehende Form. — Saures d-Camphorat $C_{24}H_{36}O_4NBr$. *B.* Aus der inakt. Base in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745); man reinigt das entstandene Salz durch Krystallisation aus Alkohol + Äther (E., *Soc.* **93**, 1232). Nadeln (aus Alkohol mit Äther). F: 147—148°. $[\alpha]_D$: $-7,08°$ (0,1973 g in 15,5198 g Wasser).

Methyl-isobutyl-allyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{22}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2](CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$.

a) Inaktive Form. *B.* Das Jodid entsteht aus je 1 Mol.-Gew. N-Methyl-N-isobutyl-4-brom-anilin und Allyljodid (JONES, HILL, *Soc.* **93**, 302). — Jodid $C_{14}H_{21}BrN\cdot I$. Prismen (aus Aceton). F: 135—136°. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). *B.* Beim Erwärmen des Jodids mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber in feuchtem Aceton. Leicht löslich in Aceton. Beim Umkrystallisieren aus Aceton und Petroläther scheidet sich das Salz der aktiven Base (S. 641) ab.

b) Aktive Form. Bildung in Form des Salzes der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure s. vorstehend. — Jodid. *B.* Entsteht aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat der aktiven

Base (s. u.) und KI in konzentrierter wäßriger Lösung (J., H.). Prismen (aus Alkohol). F: 133—134°. Sehr wenig löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{15}$: +28,9° (in Alkohol, 0,1501 g in 9,687 g Lösung); in Chloroform tritt nach ca. 48 Stdn. Racemisierung ein. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{24}H_{85}O_4NBr_2S$. *B.* s. S. 640 beim entsprechenden Salz der inakt. Form. Krystalle. F: 138°. $[\alpha]_D$: +62,8° (0,1996 g in 11,145 g Wasser).

Methyl-isoamyl-allyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{24}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)(C_5H_{11})(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$.

a) Inaktive Form. *B.* Das Bromid bezw. Jodid entsteht aus N-Methyl-N-isoamyl-4-brom-anilin und Allylbromid bezw. -jodid (JONES, HILL, *Soc.* **93**, 304). — Bromid $C_{15}H_{23}BrN\cdot Br$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 161—162°. — Jodid $C_{15}H_{23}BrN\cdot I$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 127—128°. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). Beim Umkrystallisieren aus Aceton scheidet sich das Salz der aktiven Base (s. u.) ab.

b) Aktive Form. Bildung in Form des Salzes der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure s. vorstehend. — Jodid. *B.* Aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat der aktiven Base (s. u.) und KI in konzentrierter wäßriger Lösung. Prismen (aus Alkohol). F: 131—131,5° (J., H.). $[\alpha]_D^{15}$: +26,2° (in Alkohol, 0,1409 g in 9,347 g Lösung); in Chloroform ist die Drehung größer, doch tritt schnell Racemisierung ein. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{25}H_{37}O_4NBr_2S$. *B.* s. o. beim entsprechenden Salz der inakt. Base. Nadeln (aus Aceton). F: 170°. $[\alpha]_D^{20}$: +60,8° (in Wasser, 0,1019 g in 11,604 g Lösung).

4.4'-Dibrom-diphenylamin $C_{12}H_9NBr_2 = (C_6H_4Br)_2NH$. *B.* Beim Behandeln von Benzoesäure-bis-[4-brom-phenyl]-amid (S. 644) mit alkoh. Kali (LELLMANN, *B.* **15**, 830). — Prismen (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4.4'-Dibrom-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}NBr_2 = (C_6H_4Br)_2N\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyldiphenylamin (S. 180) und Brom in Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 213). — Nadeln. F: 120°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, schwer in kaltem Alkohol, kaltem Eisessig. — $C_{13}H_{11}NBr_2 + HBr + 2Br$ (?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methyldiphenylamin und 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 214). Aus 3,41 g 4.4'-Dibrom-N-methyl-diphenylamin, gelöst in 10 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Bromwasserstoffsäure, und 1,6 g Brom (FR.). Rote Krystallwarzen. Sehr unbeständig. Mit Aceton oder Bisulfit entsteht 4.4'-Dibrom-N-methyl-diphenylamin. Beim Erwärmen mit Eisessig werden 4.4'-Dibrom-N-methyl-diphenylamin, 2.4.2'.4'-Tetrabrom-diphenylamin und 2.4.2'.4'-Tetrabrom-N-methyl-diphenylamin erhalten.

4.4'.4''-Tribrom-triphenylamin $C_{18}H_{12}NBr_3 = (C_6H_4Br)_3N$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Triphenylamin in Benzol (WIELAND, *B.* **40**, 4278). — Tafeln (aus Eisessig). F: 143—144°.

N.N'-Methylen-bis-[4-brom-anilin], Bis-[4-brom-anilino]-methan $C_{13}H_{12}N_2Br_2 = (C_6H_4Br\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Durch Einw. von Monochlor-dimethyl-sulfat (Bd. I, S. 582) auf 4-Brom-anilin in Äther (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1578). — Blättchen (aus Ligroin). F: 181° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther; leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Formaldehyd und 4-Brom-anilin. — $C_{13}H_{12}N_2Br_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus Alkohol und Aceton). Löslich in Wasser. Zerfließt an der Luft.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-brom-anilin] $C_{14}H_{11}N_2Cl_3Br_2 = (C_6H_4Br\cdot NH)_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und Chloral in Benzol auf dem Wasserbade (WHEELER, *Am. Soc.* **30**, 138). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 140°. Zersetzt sich bei 205°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. — Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht ein Bromderivat vom Schmelzpunkt 203°.

N-Benzal-4-brom-anilin, Benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_{10}NBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen molekularer Mengen Benzaldehyd und 4-Brom-anilin (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 831). — Blättchen (aus Alkohol). F: 67°. — Hydrochlorid. $C_{13}H_{10}NBr + HCl$. F: 195° (Zers.).

Verbindung aus 4-Brom-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_3N_2Br_2S = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_4Br\cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung von N-Thionyl-4-brom-anilin mit der berechneten Menge 4-Brom-anilin und Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **274**, 220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (M.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser (M.).

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-glyoxaldiisoxim $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N(:O):CH\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_4Br$ bezw. $C_6H_4Br\cdot N\overset{}{\underset{O}{\smile}}CH\cdot HC\overset{}{\underset{O}{\smile}}N\cdot C_6H_4Br$ s. Syst. No. 4620.

1-[N-Methyl-4-brom-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{12}H_{12}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Aus dem Chlormethylat des 1-[N-Methyl-4-brom-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-brom-anils] (S. 648) mit Methylalkohol und Sodalösung beim Erwärmen (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 129). — Gelbliche Tafeln oder Nadeln. F: 116—117° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Wasser und Benzin. — $2C_{12}H_{12}ONBr + 2HCl + PtCl_4$. Hellbraunes, leicht veränderliches Pulver.

Chlormethylat des 1-[N-Methyl-4-brom-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-anils $C_{19}H_{20}N_2ClBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N(C_6H_5)(CH_3)\cdot Cl$ (?). Zur Frage der Konstitution vgl. ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 111; KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 22, 55; K., BECKER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 353. — *B.* Aus 1-[N-Methyl-4-brom-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) (s. o.) mit Methylanilin und Salzsäure (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 138). — Purpurrotes Pulver. F: 111—112° (Zers.) (Z., W.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (Z., W.).

N-Salicylal-4-brom-anilin, Salicylaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und Salicylaldehyd (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 832). — Gelbe Blättchen. F: 112°.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4) bezw. **4-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\text{———}C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_4Br)\cdot CH\end{smallmatrix}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\text{———}CO\\ C(NH\cdot C_6H_4Br):CH\end{smallmatrix}\rangle$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(1) (Bd. VII, S. 712) und 4-Brom-anilin (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 243). — Braungelbe Blättchen. F: 252°.

3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4) bezw. **3-Nitro-4-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_9O_4N_2Br = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\text{———}C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_4Br)\cdot C\cdot NO_2\end{smallmatrix}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\text{———}CO\\ C(NH\cdot C_6H_4Br):C\cdot NO_2\end{smallmatrix}\rangle$. *B.* Aus 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 723) und 4-Brom-anilin (BRAUNS, *B.* **17**, 1136). — Rot. F: 245—246°.

Ameisensäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-formanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus Formanilid (S. 230) durch die berechnete Menge Brom in Wasser (DENNSTEDT, *B.* **13**, 234). Aus 4-Brom-anilin und Ameisensäureäthylester bei 100° (D.). Aus N-Brom-formanilid (S. 563) beim Aufbewahren oder Erwärmen mit Wasser (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3579). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (D.; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **4**, 224). F: 119°; unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (D.). — Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 458.

Thioameisensäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-thioformanilid $C_7H_6NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CHS$. *B.* Aus 4-Brom-formanilid und P_2S_5 (DENNSTEDT, *B.* **13**, 236). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 189—190° unter Entwicklung von H_2S. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther.

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und Orthoameisensäureester bei 100° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1150). — F: 170°.

Essigsäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-acetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 283) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 67). Beim Eintragen der theoretischen Menge Brom in eine Lösung von Acetanilid (S. 237) in Eisessig (REMMERS, *B.* **7**, 346; vgl. GÜBCKE, *B.* **8**, 1114). Aus 4-Brom-anilin und Acetylchlorid (KÖRNER, *G.* **4**, 329; *J.* **1875**, 342). Beim Erhitzen von 4-Brom-anilin mit 1 Mol.-Gew. Acetamid (KELBE, *B.* **16**, 1200). Durch Einw. von Bromwasserstoffsäure auf N-Chlor-acetanilid (S. 562) (ACREE, JOHNSON, *Am.* **37**, 410; **38**, 265). Aus N-Brom-acetanilid (S. 563) beim Aufbewahren, Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Erwärmen mit Wasser oder anderen, indifferenten Mitteln (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3577). Aus Methyl-[4-acetamino-phenyl]-sulfoxyd (Syst. No. 1853) und Bromwasser (ZINCKE, JOERG, *B.* **42**, 3371). — Monoklin prismatisch (MÜGGE, *J.* **1880**, 376; PANEBIANCO, *G.* **9**, 357; FELS, *Z. Kr.* **37**, 469; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **4**, 228). Gibt mit 4-Jod-acetanilid Mischkrystalle (GOSSNER, *Z. Kr.* **44**, 494). F: 165,4° (KÖRNER, *G.* **4**, 329; *J.* **1875**, 342), 165,5° (KELBE), 167—168° (HÜBNER, *A.* **209**, 355). D (fest): 1,717 (FELS). Mäßig löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (KÖRNER). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 458. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßrige Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402.

$C_8H_8ONBr + NaOH$. *B.* Durch Zusatz des 4-Brom-acetanilids zu Ätznatron, das unter Äther fein zerrieben ist (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 160). — Krystallinisch.

$C_8H_8ONBr + HF + H_2O$. Tafeln (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 47). — $2C_8H_8ONBr + HCl$. Krystallinischer Niederschlag (WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 679). — $2C_8H_8ONBr + HCl + I_2$. Dunkelviolette Nadeln (WH., B., P.). — $2C_8H_8ONBr + HBr$. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in eine Lösung von 4-Brom-acetanilid in $CHCl_3$ (WH., WALDEN, *Am.* **18**, 88). Nadeln. — $2C_8H_8ONBr + HBr + 2Br$. Hellorangefarbene Prismen (aus eisessighaltigem $CHCl_3$) (WH., WA.). — $2C_8H_8ONBr + HBr + 4Br$. Tieforangefarbene Kryställchen (WH., WA.). — $2C_8H_8ONBr + HBr + 2I$. Rote Prismen (WH., B., P.). — $2C_8H_8ONBr + HI$. Krystallinischer Niederschlag (WH., B., P.). — $2C_8H_8ONBr + HI + 2I$. Dunkelrote Pyramiden (WH., B., P.). Monoklin prismatisch (WH., B., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 230). — $2C_8H_8ONBr + HI + 4I$. Tiefrote Zwillinge. (WH., B., P.). — $2C_8H_8ONBr + HBr + CuBr$. Prismen (COMSTOCK, *Am.* **20**, 79).

Chloressigsäure-[4-brom-anilid] $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-4-brom-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 285) und konz. Schwefelsäure (COLLET, *Bl.* [3] **27**, 541). Aus 4-Brom-anilin und Chloracetylchlorid in CS_2 (C.) oder in Benzol (FREBICHS, *Ar.* **241**, 212). — Nadeln. F: 180—181° (C.), 179° (F.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol (F.).

Bromessigsäure-[4-brom-anilid] $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 285) und konz. Schwefelsäure (COLLET, *Bl.* [3] **27**, 541). Aus Bromacetylchlorid und 4-Brom-anilin (C.). — F: 169—170°.

Dibromessigsäure-[4-brom-anilid] $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus 4.ω.ω-Tribrom-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 286) und konz. Schwefelsäure (COLLET, *Bl.* [3] **27**, 542). — F: 170°.

Essigsäure-[N-methyl-4-brom-anilid], N-Methyl-4-brom-acetanilid $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-4-brom-anilin oder N-Nitroso-N-methyl-4-brom-anilin und Essigsäureanhydrid (WURSTER, SCHEIBE, *B.* **12**, 1818). — F: 99°.

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-acetamidin $C_{14}H_{12}N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. — *B.* Aus 4-Brom-anilin, Essigsäure und PCl_3 (DENNSTEDT, *B.* **13**, 233). — $C_{14}H_{12}N_2Br_2 + HCl$. Krystalle. — $2C_{14}H_{12}N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$.

N.N-Diacetyl-4-brom-anilin, N-[4-Brom-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 20 g 4-Brom-acetanilid mit 40 g Essigsäureanhydrid im Bombenrohr auf 205—210° (ULFFERS, JANSON, *B.* **27**, 97). — Nadeln (aus Ligroin). F: 74—74,5°. Ziemlich leicht löslich in Ligroin, sehr leicht in Benzol.

Propionsäure-[4-brom-anilid] $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und Propionsäureanhydrid durch Erhitzen (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 817). Aus N-Brom-propionanilid (S. 564) durch Erhitzen für sich auf 125°, durch Erhitzen in Wasser oder durch Einw. von HCl oder HBr auf die Lösung in Chloroform (CH.). — Platten (aus Chloroform). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Höherschmelzendes α.β-Dibrom-buttersäure-[4-brom-anilid] $C_{10}H_{10}ONBr_3 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom auf das höherschmelzende α.β-Dibrom-buttersäure-anilid (S. 252) in Chloroform oder von 4 At.-Gew. Brom auf Crotonsäure-anilid (S. 257) in Chloroform (AUTENRIETH, *B.* **38**, 2546). — Blättchen (aus Alkohol). F: 154—155°. — Wird von Salzsäure bei 130° in „β-Brom-crotonsäure" (Bd. II, S. 419), 4-Brom-anilin und HBr gespalten.

Niedrigerschmelzendes α.β-Dibrom-buttersäure-[4-brom-anilid] $C_{10}H_{10}ONBr_3 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Isocrotonsäure-anilid (S. 258) in Chloroform (AUTENRIETH, *B.* **38**, 2544). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 146°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Solvenzien. — Wird von Salzsäure bei 120—130° in „α-Brom-crotonsäure" (Bd. II, S. 418), 4-Brom-anilin und HBr gespalten.

Isobuttersäure-[4-brom-anilid] $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einblasen von bromhaltiger Luft in eine wäßr. Lösung von Isobuttersäure-anilid (S. 253) (NORTON, *Am.* **7**, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol.

Cyclopropancarbonsäure-[4-brom-anilid] $C_{10}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_5$. *B.* Durch 1—2-tägige Einw. von Brom auf Cyclopropancarbonsäure-anilid (S. 258) in Chloroform (AUTENRIETH, *B.* **38**, 2549). — Prismen (aus Alkohol). F: 189—190°. Leicht löslich in organischen Solvenzien, fast unlöslich in Wasser. — Spaltet mit rauchender Salzsäure bei 120° 4-Brom-anilin ab.

Benzoesäure-[4-brom-anilid] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom in eine eisessigsaure Lösung von Benzanilid (MEINECKE, *B.* **8**, 564). Aus N-Brom-benzanilid bei kurzem Stehen seiner Lösungen (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3581). Durch Verreiben von 4-Brom-anilin mit Wasser und Schütteln mit Benzoylchlorid + NaOH (AUTENRIETH, *B.* **38**, 2545). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 202°

(M.; Au.). Fast unlöslich in siedendem Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich in Chloroform, sehr leicht in Aceton (Au.).

Benzoesäure-bis-[4-brom-phenyl]-amid, 4.4'-Dibrom-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{13}ONBr_2 = (C_6H_4Br)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Benzoesäurediphenylamid (S. 270) mit 2 Mol.-Gew. Brom (LELLMANN, *B.* **15**, 830). — Blätter (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Wird von alkoholischem Kali in Benzoesäure und 4.4'-Dibrom-diphenylamin zerlegt.

Oxalsäure-mono-[4-brom-anilid], [4-Brom-phenyl]-oxamidsäure, 4-Brom-oxanilsäure $C_8H_6O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei fünf Minuten langem Kochen von 5 g 4.4'-Dibrom-oxanilid mit 200 ccm Alkohol und 5 g KOH, gelöst in H_2O (DYER, MIXTER, *Am.* **8**, 355). — Haarförmige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 198°. 1 Tl. löst sich bei 25° in 515 Tln. Wasser. Löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol. — $KC_8H_5O_3NBr$. Monokline (PENFIELD, *Am.* **8**, 356) Tafeln. — $AgC_8H_5O_3NBr$. Niederschlag. — $Ca(C_8H_5O_3NBr)_2$. Undeutlich krystallinisch. Wenig löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_8H_5O_3NBr)_2$ (bei 100°). Krystalle. Wenig löslich in heißem Wasser.

Oxalsäure-äthylester-[4-brom-anilid], 4-Brom-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man fügt Brom zur Lösung des Oxanilsäure-äthylesters (S. 282) in CS_2 (KLINGER, *A.* **184**, 267). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154—156°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, aber leicht löslich in der Wärme.

Oxalsäure-bis-[4-brom-anilid], N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-oxamid, 4.4'-Dibrom-oxanilid $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Oxanilid (S. 284) (DYER, MIXTER, *Am.* **8**, 351). — Schmilzt oberhalb 300°. Nahezu unlöslich in kochendem, absolutem Alkohol, in siedendem Chloroform, Benzol und Eisessig. Löslich in kochendem Anilin.

Oxalsäure-bis-[4-brom-phenylamidin], „Dibromcyananilin" $C_{14}H_{12}N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen einer Eisessiglösung von Oxalsäure-bis-phenylamidin (S. 285) mit Brom (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 525). Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine alkoh. Lösung von 4-Brom-anilin (S.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 245°. — $C_{14}H_{12}N_4Br_2 + HBr + 2Br$. *B.* Aus Oxalsäure-bis-phenylamidin, suspendiert in Chloroform von 0°, und überschüssigem Brom (S.). Gelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Destillieren mit Wasserdampf wird 2.4.6-Tribrom-anilin gebildet.

Bernsteinsäure-mono-[4-brom-anilid], N-[4-Brom-phenyl]-succinamidsäure, 4-Brom-succinanilsäure $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst Succinanilsäure (S. 295) in Kaliumhypobromitlösung und fällt mit HCl (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 48). — Nadeln. F: 186—187°. Schwer löslich in Äther und Benzol. — $AgC_{10}H_9O_3NBr$. Niederschlag.

Bernsteinsäure-amid-[4-brom-anilid], N-[4-Brom-phenyl]-succinamid $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst 15 g N-Phenyl-succinamid in einem Gemisch aus 300 g Wasser, 18 g KOH und 15 g Brom, gießt 600 ccm Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure an und kocht den abfiltrierten Niederschlag mit 150 g Alkohol (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 43). — Tafeln oder Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 213—215°. Liefert mit HOBr das (nicht näher untersuchte) N-Bromderivat $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHBr$, welches beim Erwärmen mit Kalilauge in β-[ω-(4-Brom-phenyl)-ureido]-propionsäure (S. 646) übergeht.

Brenzweinsäure-mono-[4-brom-anilid] $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 20 ccm Bromwasser in eine neutrale Lösung von 3 g Brenzweinsäuremonoanilid (S. 298) in 600 ccm verd. Natronlauge (ANSCHÜTZ, HENSEL, *A.* **248**, 276, 278; vgl. REISSERT, *B.* **21**, 1383; **22**, 2295). Beim Vermischen einer Lösung von Brenzweinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol mit 4-Brom-anilin, gelöst in Benzol (A., H.). — Krystalle (aus Chloroform). F: 158—158,5° (A., H.), 165° (R.). Schwer löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Äther (A., H.).

Trimethylbernsteinsäure-mono-[4-brom-anilid] $C_{13}H_{16}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt „BALBIANOS Säure aus Camphersäure" $C_8H_{12}O_5$[1]) (Syst. No. 2593) mit 4-Brom-phenylhydrazin in Eisessig (BALBIANO, *G.* **26** I, 55), kocht die entstandene Verbindung $C_{14}H_{13}O_5N_2Br$ (Syst. No. 2593) mit Alkohol (B., *G.* **28** I, 57; **29** II, 553), erhitzt die hierbei gebildete Verbindung $C_{14}H_{17}O_4N_2Br$ (Syst. No. 2593) im Vakuum auf 150—160° und verseift das so erhaltene Tri-

[1]) Über die Konstitution der Säure s. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von KON, STEVENSON, THORPE (*Soc.* **121** [1922], 654, 657).

methylbernsteinsäure-[4-brom-anilid]-nitril (s. u.) durch Erhitzen mit der berechneten Menge NaOH (B., *B.* **30**, 290, 292; *G.* **29** II, 556, 560). — Prismen (aus einem Gemisch von Petroläther und Essigester). F: 125—126° (B., *B.* **30**, 292; *G.* **29** II, 560).

Trimethylbernsteinsäure-[4-brom-anilid]-nitril $C_{13}H_{15}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ oder $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 139—140°; Kp_{17}: 220—225° (B., *B.* **30**, 290; *G.* **29** II, 557). Unlöslich in Wasser. — Wird von Salzsäure bei 110° in Trimethylbernsteinsäure, Ammoniak und 4-Brom-anilin zerlegt.

[d-Camphersäure]-α-[4-brom-anilid], N-[4-Brom-phenyl]-α-campheramidsäure
$C_{16}H_{20}O_3NBr = \begin{array}{l}H_2C\text{——}C(CH_3)(CO_2H)\\ H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und 4-Brom-anilin bei 120° (WOOTTON, *Soc.* **91**, 1895). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 206° bis 207°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D$: +47° (0,6912 g in 25 ccm Alkohol). Leicht löslich in wäßr. Alkalien oder Alkalicarbonaten. — Silbersalz. Blättchen (aus Wasser), schwer löslich in Wasser.

4-Brom-carbanilsäure-methylester $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Eindampfen von 4-Brom-phenylisocyanat (S. 647) mit Methylalkohol (DENNSTEDT, *B.* **13**, 229). — Nadeln. F: 124° (D.; vgl. auch CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 202; C., *J. pr.* [2] **58**, 190 Anm.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (D.).

4-Brom-carbanilsäure-äthylester, [4-Brom-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-benzazid (Bd. IX, S. 355) mit Alkohol am Rückflußkühler (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 201). Aus Chlorameisensäureäthylester und 4-Brom-anilin (DENNSTEDT, *B.* **13**, 229). Aus Carbanilsäure-äthylester (S. 320) und Bromwasser (BEHREND, *A.* **233**, 7). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84—85° (D.), 81° (B.; C., P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (D.).

[4-Brom-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylharnstoff (S. 346), gelöst in Eisessig, und Brom (PINNOW, *B.* **24**, 4172). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 260°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

N-Methyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_8H_9ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisocyanat (Bd. IV, S. 77) und 4-Brom-anilin (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 650). — Nadeln. F: 212°.

N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff, 4-Brom-carbanilid $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und 4-Brom-phenylisocyanat (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1090). Aus 4-Brom-anilin und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2560; HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1406). — Blätter (aus Eisessig). Zersetzt sich zwischen 230° und 240° (H., P.); F: ca. 245° (Go., M.).

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dibrom-carbanilid $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = (C_6H_4Br\cdot NH)_2CO$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 4-Brom-benzazid (Bd. IX, S. 355) mit Wasser (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] **58**, 202). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 4-Brom-anilin mit 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat auf 200° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 303). Beim Sättigen einer Lösung von 4-Brom-anilin in Chloroform mit $COCl_2$ (SARAUW, *B.* **15**, 45). Aus 4-Brom-anilin und Harnstoff bei 150—170° (OTTO, *B.* **2**, 409). Durch Lösen von N.N'-Diphenylharnstoff in heißem, mit überschüssigem Natriumacetat versetztem Eisessig und Zufügen der berechneten, gleichfalls in Eisessig gelösten Menge Brom (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 1080). Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-harnstoff mit Eisessig und Brom (BILTZ, *A.* **388**, 227). Aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in Alkohol auf Zusatz von Brom (OTTO). — Prismen, Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). Färbt sich von 300° ab dunkler, wird bei 320° schwarz, beginnt zu sintern und zersetzt sich bei ca. 330° unter Aufschäumen; unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig (BILTZ). — Wird von alkoh. Ammoniak bei 145° in 4-Brom-anilin und Harnstoff gespalten (CHA., O.).

N-[4-Brom-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben viel N-Brom-benzamid, bei der Einw. von Brom und Kalilauge auf Benzamid unter Kühlung (MOORE, CEDERHOLM, *Am. Soc.* **28**, 1191). Läßt sich auch herstellen: durch Erhitzen von 4-Brom-phenylisocyanat mit Benzamid, aus 4-Brom-phenylisocyanat und N-Brom-benzamid in Gegenwart von Natronlauge, aus Phenylisocyanat und N-Brom-benzamid beim Erwärmen in Benzol, aus N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff und N-Brom-benzamid beim Erwärmen in Benzol (M., C., *Am. Soc.* **28**, 1192, 1193). — Krystallinische Masse. F: 230°. Zersetzt sich bei 232°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

β-[ω-(4-Brom-phenyl)-ureido]-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 2,5 g N-[4-Brom-phenyl]-succinamid (S. 644) in einem Gemisch aus 2 g KOH, 50 g H_2O und 1,5 g Brom, übersättigt mit Essigsäure und erwärmt den abgesogenen Niederschlag ½ Stde. lang auf 25—30° mit einem Gemisch aus 50 ccm Wasser, 5 ccm 40%iger Kalilauge und 60 ccm 50%iger Kalilauge; man säuert schließlich mit HCl an (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 9, 63). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 229°. Wenig löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol. — $AgC_{10}H_{10}O_3N_2Br$. Flockiger Niederschlag. — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N_2Br)_2$ (bei 100°).

N-Cyan-4-brom-anilin, 4-Brom-phenylcyanamid $C_7H_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus in Alkohol gelöstem 4-Brom-anilin, $KHCO_3$ und Bromcyan (PIERRON, *Bl.* [3] 35, 1203; *A. ch.* [8] 15, 173). — Prismatische Nadeln. F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Äther und Benzol, weniger in Chloroform, schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{11}N_3Br_2 = (C_6H_4Br \cdot NH)_2C{:}NH$ bezw. $C_6H_4Br \cdot N{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem N.N′-Diphenyl-guanidin (S. 369) mit Brom (HOFMANN, *A.* 67, 148). — Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen sublimiert 4-Brom-anilin. — $C_{13}H_{11}N_3Br_2 + HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $2C_{13}H_{11}N_3Br_2 + 2HCl + PtCl_4$.

4-[4-Brom-phenyl]-1-[4-brom-benzoyl]-semicarbazid $C_{14}H_{11}O_2N_3Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Äquimolekulare Mengen 4-Brom-benzhydrazid (Bd. IX, S. 354) und 4-Brom-benzazid (Bd. IX, S. 355) werden ca. 6 Stdn. am Rückflußkühler in überschüssigem Aceton erhitzt (CURTIUS, PORTNER, *J. pr.* [2] 58, 203). — Tafeln. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Eisessig. F: 248°.

4-Brom-carbanilsäure-azid $C_7H_5ON_4Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Äquimolekulare Mengen von Carbanilsäureazid (S. 386) und trocknem Brom werden, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt (CURTIUS, BURCKHARDT, *J. pr.* [2] 58, 231). — Krystalle. F: 126°.

4-Brom-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_9H_{10}ONBrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl und absol. Alkohol bei 120° (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. F: 108° (JACOBSON, KLEIN, *B.* 26, 2371). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (D.). — Wird von rotem Blutlaugensalz + Natronlauge zu Bis-[äthoxy-(4-brom-phenylimino)-methyl]-disulfid (S. 647) oxydiert (J., K.).

[4-Brom-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7N_2BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl und alkoh. Ammoniak (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. F: 183°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Phenyl-N′-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff, 4-Brom-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}N_2BrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl und Anilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. F: 158°; ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem und in Äther (D.). — Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von 4-Brom-thiocarbanilid und überschüssigem Formaldehyd entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{15}H_{13}ON_2BrS$ (s. u.) (OFFERMANN, *Ch. Z.* 29, 1076).

Verbindung $C_{15}H_{13}ON_2BrS$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von 4-Brom-thiocarbanilid und überschüssigem Formaldehyd (OFFERMANN, *Ch. Z.* 29, 1076). — Tafeln. F: 80°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Äther, Benzol und warmem Alkohol. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure tritt Geruch nach Phenylsenföl und Formaldehyd auf.

N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff, 4.4′-Dibrom-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Br_2S = (C_6H_4Br \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 4-Brom-anilin, CS_2 und Alkohol (OTTO, *B.* 2, 409) unter Zusatz von etwas Natronlauge (DENNSTEDT, *B.* 13, 230). Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 4-Brom-anilin mit CS_2 und Alkohol in Gegenwart von Schwefel (HUGERSHOFF, *B.* 32, 2246). Aus 4-Brom-anilin und CS_2 in Gegenwart von 3%igem H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4376). — Säulen (aus Alkohol). F: 178° (O.), 180° (v. BR., BE.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (O.).

4-Brom-dithiocarbanilsäure-äthylester $C_9H_{10}NBrS_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl und Äthylmercaptan bei 140° (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Krystalle. F: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-[ε-Brom-n-amyl]-N-cyan-4-brom-anilin, [ε-Brom-n-amyl]-[4-brom-phenyl]-cyanamid $C_{12}H_{14}N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-[4-Brom-phenyl]-piperidin und Bromcyan auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* 40, 3927). — Quadratische Tafeln (aus Ligroin + wenig Äther). F: 53°. Leicht löslich außer in kaltem Ligroin. — Zersetzt sich beim Erhitzen auch im Vakuum. Kondensiert sich mit primären und sekundären Basen unter Austausch des ω-Bromatoms.

N-[ε-Phenoxy-n-amyl]-N-cyan-4-brom-anilin, [ε-Phenoxy-n-amyl]-[4-brom-phenyl]-cyanamid $C_{18}H_{19}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[ε-Brom-n-amyl]-N-cyan-4-brom-anilin und Phenolnatrium in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **40**, 3927). — Krystalle. F: 60°. Kp_{10}: 270—280° (geringe Zers.).

4-Brom-phenylisocyanat, 4-Brom-phenylcarbonimid $C_7H_4ONBr = C_6H_4Br \cdot N:CO$. *B.* Aus 4-Brom-carbanilsäure-äthylester und P_2O_5 (DENNSTEDT, *B.* **13**, 228). — F: 39°. Kp: 226°. Leicht löslich in Äther.

4-Brom-phenylisocyanid-dichlorid $C_7H_4NCl_2Br = C_6H_4Br \cdot N:CCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 4-Brom-phenylsenföl (DENNSTEDT, *B.* **13**, 232). — Schwere, gelbliche Flüssigkeit. Kp: 255—256°.

N.N'.N''-Tris-[4-brom-phenyl]-guanidin $C_{19}H_{14}N_3Br_3 = C_6H_4Br \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-phenylisocyanid-dichlorid mit 4-Brom-anilin (DENNSTEDT, *B.* **13**, 232). — Klebrige Masse. — $C_{19}H_{14}N_3Br_3 + HCl$. Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{19}H_{14}N_3Br_3 + HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.

4-Brom-phenylisothiocyanat, 4-Brom-phenylsenföl $C_7H_4NBrS = C_6H_4Br \cdot N:CS$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff und konz. Salzsäure bei 150—160° (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 716). — Krystalle. F: 60—61°.

Bis-[äthoxy-(4-brom-phenylimino)-methyl]-disulfid $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2S_2 = C_6H_4Br \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot S \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Man verdünnt eine Lösung von 25 g 4-Brom-thiocarbanilsäure-O-äthylester in 150 ccm Natronlauge (D: 1,3) auf 750 ccm und gießt die Lösung allmählich in 295 ccm einer kalten 20%igen Lösung von rotem Blutlaugensalz (JACOBSON, KLEIN, *B.* **26**, 2371). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 86—87°.

4-Brom-anilin-N.N-dicarbonsäure-äthylester-[4-brom-anilid], N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-allophansäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen des dimeren 4-Brom-phenylisocyanats $C_6H_4Br \cdot N<{CO \atop CO}>N \cdot C_6H_4Br$ (Syst. No. 3587) mit Alkohol (DENNSTEDT, *B.* **13**, 229). — Nadeln. F: 153°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther. — Geht bei längerer Berührung mit Alkohol in 4-Brom-carbanilsäure-äthylester über.

4-Brom-anilin-N.N-dicarbonsäure-amid-[4-brom-anilid], ms.ω-Bis-[4-brom-phenyl]-biuret $C_{14}H_{11}O_2N_3Br_2 = C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus dem dimeren 4-Brom-phenylisocyanat $C_6H_4Br \cdot N<{CO \atop CO}>N \cdot C_6H_4Br$ (Syst. No. 3587) und alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (DENNSTEDT, *B.* **13**, 230). — Beginnt bei 240° zu sublimieren, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich bei 280° unter Schwärzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem und in Äther.

4-Brom-anilinoessigsäure, N-[4-Brom-phenyl]-glycin $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Präparat von Dennstedt. *B.* Man vermischt die äther. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-anilin, destilliert den Äther ab und kocht den Rückstand kurze Zeit mit Wasser (DENNSTEDT, *B.* **13**, 236). — Sehr unbeständige Krystalle. F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser.

b) Präparat von Schwalbe, Schulz, Jochheim. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-anilin mit alkoh. Kalilauge, Formaldehyd und KCN (SCHWALBE, SCHULZ, JOCHHEIM, *B.* **41**, 3795). — F: 160°. Löslich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-Brom-anilinoessigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und 4-Brom-anilin (DENNSTEDT, *B.* **13**, 238). — Nadeln. F: 95—96°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem und in Äther.

N-Methyl-4-brom-anilinoessigsäure-nitril $C_9H_9N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von Methyl-cyanmethyl-anilin (S. 474) mit Bromcyan im verschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **41**, 2103). Man läßt auf Methylcyanmethyl-anilin in Chloroform 2 At.-Gew. Brom einwirken, fällt mit Äther und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser (v. B., *B.* **41**, 2111). — Krystallmasse. F: 40°. Kp_{22}: 205—206°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erwärmen mit 25%iger Schwefelsäure unter Abspaltung von CO_2 N.N-Dimethyl-4-brom-anilin.

N-Äthyl-4-brom-anilinoessigsäure-nitril $C_{10}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch 9—11-stdg. Erwärmen von Äthyl-cyanmethyl-anilin (S. 476) mit Bromcyan auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **41**, 2107). — Krystalle. F: 56°. Kp_8: 195°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure unter Bildung von N-Methyl-N-äthyl-4-brom-anilin zersetzt.

N-Acetyl-4-brom-anilinoessigsäure, N-[4-Brom-phenyl]-N-acetyl-glycin $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von N-Phenyl-N-acetyl-glycin (S. 476) in überschüssiges Brom (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2596). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176—177° (P., O.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,85\times10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 640).

Glykolsäure-[4-brom-anilid] $C_8H_8O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Diazomalonsäure-mono-[4-brom-anilid] (Syst. No. 3666) (vgl. DIMROTH, *A.* **373** [1910], 342) beim Kochen mit Wasser (DIMROTH, STAHL, *A.* **338**, 173). — Nadeln (aus Wasser). F: 180°.

Selencyanessigsäure-[4-brom-anilid] $C_9H_7ON_2BrSe = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-[4-brom-anilid] und Kaliumselenocyanat (Bd. III, S. 225) in Alkohol in Gegenwart von etwas Salzsäure (FRERICHS, *Ar.* **241**, 213). — Nadeln. F: 188° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Äther und heißem Alkohol.

4-Brom-anilino-malonsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_4NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Zutropfen von Brom zu einer äther. Lösung des Anilino-malonsäure-dimethylesters (S. 507) (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 521). Aus 4-Brom-anilin und Brom-malonsäure-dimethylester (C., R.). — Nadeln (aus Äther oder Methylalkohol). F: 84°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig.

β-[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-monoanilid $C_{17}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot C_2H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder **β-Anilino-brenzweinsäure-mono-[4-brom-anilid]** $C_{17}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **248**, 273; **261**, 138. — *B.* Beim Auflösen des aus Anilinobrenzweinsäureanil und Brom in Chloroform entstehenden Anils $C_{17}H_{15}O_2N_2Br$ (Syst. No. 3427) in heißer Natronlauge; man fällt durch Salzsäure (REISSERT, *B.* **23**, 550). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 157°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (R.). Liefert eine Mononitrosoverbindung (R.). Löst sich in kochenden konzentrierten Säuren, dabei wird das entsprechende Anil zurückgebildet (R.). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{23}H_{21}ON_4Br$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947) (R.). — $NaC_{17}H_{16}O_3N_2Br + 3H_2O$. Nadeln (R.).

Acetessigsäure-[4-brom-anilid] $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäure-äthylester und 4-Brom-anilin bei mehrstündigem Erhitzen auf 135° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1150). — Blättchen (aus Wasser oder aus Benzol + Ligroin). F: 137,5°. Schwer löslich in Benzol + Ligroin und Wasser.

[4-Brom-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril, 4-Brom-anil des Benzoylcyanids, [4-Brom-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{14}H_9N_2Br = C_6H_4Br\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von N-[α-Cyan-benzyl]-4-brom-anilin (Syst. No. 1905) (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3335). — Hellgelbe Nadeln. F: 118°. Ziemlich leicht löslich.

α-[4-Brom-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-äthylester bezw. **α-[4-Brom-anilinomethylen]-acetessigsäure-äthylester** $C_{13}H_{14}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin (S. 642) und Acetessigester bei 125°, neben α-[4-Brom-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[4-brom-anilid] (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1150). — Nadeln. F: 107°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-[4-brom-anilid] bezw. **α-Anilinomethylen-acetessigsäure-[4-brom-anilid]** $C_{17}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetessigsäure-[4-brom-anilid] (s. o.) und N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) bei 125° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1150). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

α-[4-Brom-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[4-brom-anilid] bezw. **α-[4-Brom-anilinomethylen]-acetessigsäure-[4-brom-anilid]** $C_{17}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4Br$ bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin und Acetessigester bei 125°, neben α-[4-Brom-anilinomethylen]-acetessigester (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1150). — Nadeln. F: 190°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Chlormethylat des 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-brom-anils] $C_{19}H_{20}N_2ClBr = (CH_3)(C_6H_4Br)NCl:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. Zur Frage der Konstitution vgl. ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 111; KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 22, 55; K., BECKER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 353. — *B.* Aus 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (S. 215) mit N-Methyl-4-brom-anilin und Salzsäure (Z., W., *A.* **338**, 137). — Dunkelrotes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. F: 144° (Zers.).

Chlormethylat des 1-[N-Methyl-4-brom-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-brom-anils] $C_{19}H_{19}N_2ClBr_2 = (CH_3)(C_6H_4Br)NCl:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4Br$. Zur Frage der Konstitution vgl. ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 111; KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 22, 55; K., BECKER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 353. — *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid beim

Erwärmen mit N-Methyl-4-brom-anilin (Z., W., *A.* **338**, 125). — Rote Blättchen oder Nadeln (aus Methylalkohol + Äther oder aus Aceton). Sintert gegen 200°. F: 205—208° (Zers.). Fast farblos löslich in konz. Schwefelsäure. Beim Verdünnen fällt rotes Sulfat aus. — Liefert mit Alkali 1-[N-Methyl-4-brom-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) (S. 642), mit Hydroxylamin dessen Oxim. — $2C_{19}H_{19}N_2Br_2\cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrotes Pulver. Sintert gegen 170°; schmilzt bei 187° unter Zersetzung.

4-Brom-anilinoessigsäure-[4-brom-anilid] $C_{14}H_{12}ON_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem 4-Brom-anilin oder beim Zusammenbringen einer äther. Lösung von 4 Mol.-Gew. 4-Brom-anilin mit Chloracetylchlorid (Dennstedt, *B.* **13**, 237). — Krystalle. F: 161°, sublimiert aber schon bei 145°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser.

β-[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-monoanilid $C_{17}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot C_2H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder **β-Anilino-brenzweinsäure-mono-[4-brom-anilid]** $C_{17}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$ s. S. 648.

N-Chlor-4-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-acetanilid und Chlorkalk in essigsaurer Lösung (Chattaway, Orton, *Soc.* **79**, 820). — Rhomben (aus Petroläther). F: 108—109°. — Geht in essigsaurer Lösung in 2-Chlor-4-brom-acetanilid über.

N-Chlor-[propionsäure-(4-brom-anilid)] $C_9H_9ONClBr = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäure-[4-brom-anilid] in Chloroform und unterchloriger Säure in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (Chattaway, *Soc.* **81**, 817). — Vierseitige Platten (aus Ligroin). F: 59°. — Geht beim Erhitzen mit Chloroform und etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf 100° in Propionsäure-[2-chlor-4-brom-anilid] über.

N.4-Dibrom-formanilid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot NBr\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von HOBr auf 4-Brom-formanilid in Gegenwart von $KHCO_3$ (Chattaway, Orton, *B.* **32**, 3580). — Glänzendgelbe Platten. F: 113°.

N.4-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HOBr oder einer Lösung von Brom in KOH- bezw. $KHCO_3$-Lösung auf 4-Brom-acetanilid (Ch., O., *B.* **32**, 3578). — Schwefelgelbe Platten. F: 108°. — Geht beim Aufbewahren oder Kochen mit Wasser in 2.4-Dibrom-acetanilid über.

N-Brom-[propionsäure-(4-brom-anilid)] $C_9H_9ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäureanilid oder besser Propionsäure-[4-brom-anilid] in Chloroform-Lösung beim Schütteln mit einer starken Lösung von unterbromiger Säure (erhalten durch Schütteln von Brom mit gefälltem HgO, suspendiert in Wasser) in Gegenwart von wenig $KHCO_3$ und wenig HgO (Chattaway, *Soc.* **81**, 817). — Hellgelbe Prismen. F: 78°. — Geht beim Erhitzen auf 150—160° oder mit Chloroform und etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf 100° in Propionsäure-[2.4-dibrom-anilid] über.

N-Brom-[benzoesäure-(4-brom-anilid)] $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot NBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von HOBr auf Benzoesäure-[4-brom-anilid] in Gegenwart von $KHCO_3$ (Chattaway, Orton, *B.* **32**, 3581). — Hellgelbe, oktaederähnliche Kryställchen. F: 132—133°. — Wandelt sich in Eisessiglösung langsam in Benzoesäure-[2.4-dibrom-anilid] um.

Benzolsulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_{12}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-anilin und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (v. Braun, *B.* **40**, 3926). — Spießige Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

[d-Campher]-β-sulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_{16}H_{20}O_3NBrS =$
$C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CH_2}$. *B.* Aus [d-Campher]-β-sulfonsäure-anilid (S. 570) und Brom oder aus Campher-β-sulfochlorid (Bd. XI, S. 316) und 4-Brom-anilin (Armstrong, Lowry, *Soc.* **81**, 1449). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. $[\alpha]_D^{18}$: +56,4° (in Chloroform, c = 10). Schwer löslich in verd. Alkohol, leichter in Essigsäure.

α-Chlor-[d-campher]-β-sulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_{16}H_{19}O_3NClBrS =$
$C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CHCl}$. *B.* Aus α-Chlor-[d-campher]-β-sulfochlorid (Bd. XI, S. 317) und 4-Brom-anilin (Lowry, Magson, *Soc.* **89**, 1050). — Rechteckige Tafeln (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in Alkohol zu 6,55%. $[\alpha]_D$: +73,6° (in gesättigter alkoh. Lösung); die Drehung sinkt bei Zusatz von Alkali. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Campher-β-sulfonsäure-4-brom-anilid (s. o.).

α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_{16}H_{19}O_3NBr_2S =$
$C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CHBr}$. *B.* Aus α-Brom-[d-campher]-β-sulfochlorid (Bd. XI,

S. 317) und 4-Brom-anilin oder aus α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure-anilid (S. 571) und Brom (LOWRY, MAGSON, *Soc.* **89**, 1050). — F: 95°. Löslich in Alkohol zu 15,53% (L., M.). $[\alpha]_D$: + 209,0° (in gesättigter alkoholischer Lösung) (L., M.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 1345.

N-Thionyl-4-brom-anilin $C_6H_4ONBrS = C_6H_4Br\cdot N:SO$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-anilin in Benzol mit Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 219). — Goldgelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 60—61°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

N-Nitroso-N-methyl-4-brom-anilin, Methyl-[4-brom-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin [und N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin (KOCH, *B.* **20**, 2460)] beim Versetzen einer Lösung von 10 g N.N-Dimethyl-4-brom-anilin in 20 g Salzsäure und 60 g H_2O mit Natriumnitrit-Lösung, so lange bis keine sichtliche Vermehrung des gelben Niederschlags stattfindet (WURSTER, SCHEIBE, *B.* **12**, 1816). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. — Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in N-Methyl-4-brom-anilin über.

N-Nitroso-N-äthyl-4-brom-anilin, Äthyl-[4-brom-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf N-Äthyl-4-brom-anilin in Salzsäure (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 423). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 63—64°.

N-Nitroso-4-brom-acetanilid $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte Lösung von 20 g 4-Brom-acetanilid in 150 g Eisessig (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 242). — Gelbe Nadeln (aus absol. Äther), die bei 88° explodieren (H., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser (H., W.). — Gibt mit H_2O_2 in kalter neutraler ätherischer Lösung [4-Brom-phenyl]-nitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **42**, 3590). Wird durch trocknen Chlorwasserstoff quantitativ in 4-Brom-acetanilid und NOCl gespalten und durch Benzolsulfinsäure, sowie Zinkstaub und Aluminiumamalgam zu 4-Brom-acetanilid reduziert (H., W.). Zersetzt sich mit wäßr. Alkali unter Bildung von Kalium-4-brom-benzol-syndiazotat (H., W.). Zersetzt sich mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung, mit Benzol unter Bildung von 4-Brom-diphenyl (H., W.). Wird von K_2SO_3 (in wäßr. Lösung) und von wäßr. KCN-Lösung nur sehr langsam angegriffen, in alkoh. Lösung entsteht durch ersteres Reagens das Kaliumsalz der 4-Brom-benzol-antidiazosulfonsäure, durch letzteres die Verbindung $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot CN$ (Syst. No. 2092) (H., W.). Setzt sich in äther. Lösung mit Phenol zu 4-Brom-benzolazophenol (Syst. No. 2112), mit β-Naphthol zu [4-Brom-benzolazo]-β-naphthol und mit Anilin zu 4-Brom-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) um (H., W.).

N-Nitro-4-brom-anilin, 4-Brom-phenylnitramin, 4-Brom-diazobenzolsäure $C_6H_5O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-4-brom-anilin, Methyl-[4-brom-phenyl]-nitramin $C_7H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. F: 83,5—84,5° (BAMBERGER, STIEGELMANN, *B.* **30**, 1260). — Wird von H_2SO_4 in N-Methyl-4-brom-2-nitro-anilin umgewandelt.

Phosphorsäure-mono-[4-brom-anilid], 4-Brom-anilin-N-phosphinsäure $C_6H_7O_3NBrP = C_6H_4Br\cdot NH\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man löst Phosphorsäure-dichlorid-[4-brom-anilid] (S. 651) in überschüssigem wäßrigem Ammoniak und fällt unter Abkühlung mit verd. Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **326**, 231). — Schuppen. F: 158°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in heißem; leicht löslich in Alkohol. — Wird durch Kochen mit Wasser allmählich in 4-Brom-anilin und Phosphorsäure gespalten.

Phosphorsäure-monophenylester-mono-[4-brom-anilid], 4-Brom-anilin-N-phosphinsäure-monophenylester $C_{12}H_{11}O_3NBrP = C_6H_4Br\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-[4-brom-anilid] mit 1 Mol.-Gew. Phenol auf 160°, verreibt das Reaktionsprodukt mit Äther und kaltem Alkohol und löst den Rückstand in Alkalicarbonat (M., *A.* **326**, 233). — Krystallinisches Pulver. F: 164°.

Phosphorsäure-diphenylester-[4-brom-anilid], 4-Brom-anilin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{18}H_{15}O_3NBrP = C_6H_4Br\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-[4-brom-anilid] auf 160° und dann auf 190° (M., *A.* **326**, 232). — Täfelchen. F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

Phosphorsäure-mono-p-tolylester-mono-[4-brom-anilid], 4-Brom-anilin-N-phosphinsäure-mono-p-tolylester $C_{13}H_{13}O_3NBrP = C_6H_4Br\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Täfelchen. F: 230°; wird von kohlensauren Alkalien klar gelöst (MICHAELIS, *A.* **326**, 233).

Phosphorsäure-di-p-tolylester-[4-brom-anilid], 4-Brom-anilin-N-phosphinsäure-di-p-tolylester $C_{20}H_{19}O_3NBrP = C_6H_4Br\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen

eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. p-Kresol mit 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-[4-brom-anilid] auf 160° und dann auf 190° (M., *A.* **326**, 233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

Phosphorsäure-dichlorid-[4-brom-anilid], „p-Bromanilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_5ONCl_2BrP = C_6H_4Br \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem 4-Brom-anilin mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. $POCl_3$ (M., *A.* **326**, 231). — Würfelartige Krystalle (aus Benzol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger löslich in Chloroform und Äther; fast unlöslich in Petroläther.

Kieselsäure-dianilid-[4-brom-anil], N.N'-Diphenyl-N''-[4-brom-phenyl]-silico-guanidin $C_{18}H_{16}N_3BrSi = C_6H_4Br \cdot N:Si(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 39,6 g Kieselsäure-tetraanilid (S. 596) in 250 ccm trocknem Benzol mit 16 g Brom in 100 ccm Benzol (REYNOLDS, *Soc.* **87**, 1872). — Dickes Öl. Leicht löslich in Benzol. Wird durch Ligroin gefällt. In Alkohol und Äther unter Zersetzung löslich. — Gibt mit Brom in Benzol Kieselsäure-bis-[4-brom-anil].

Kieselsäure-bis-[4-brom-anil] $C_{12}H_8N_2Br_2Si = (C_6H_4Br \cdot N:)_2Si$. *B.* Aus 38,4 g N.N'-Diphenyl-N''-[4-brom-phenyl]-silico-guanidin in 250 ccm Benzol mit 16 g Brom in 100 ccm Benzol (REYNOLDS, *Soc.* **87**, 1873). — Amorphe, braune, fast harte Masse, die bei 40° weich, bei 100° flüssig wird.

Essigsäure-[3-chlor-2(?)-brom-anilid], 3-Chlor-2(?)-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. 3-Chlor-acetanilid mit 10 Tln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 23). — Nädelchen (aus $60^0/_0$iger Essigsäure). F: 105—107°.

4-Chlor-2-brom-anilin $C_6H_5NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von 4-Chlor-2-brom-acetanilid mit Schwefelsäure und Alkohol (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2397). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69°. Kp_{10}: 127°. Leicht löslich in Ligroin.

Essigsäure-[4-chlor-2-brom-anilid], 4-Chlor-2-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3 g 4-Chlor-acetanilid mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 9 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 24). Bei 12-stdg. Stehenlassen von N-Brom-4-chlor-acetanilid (S. 618) in einem Gemisch von Chloroform und Essigsäure (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 820; vgl. CH., O., *B.* **33**, 2398). — Nädelchen (aus Alkohol); würfelähnliche Krystalle (aus wenig Alkohol). Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **48**, 413; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 231). F: 134° bis 136° (M., DI D.), 135° (A.), 137° (CH., O., *B.* **33**, 2398). D: 1,755 (A.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure (CH., O.).

Propionsäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_9H_9ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-2-brom-anilin mit Propionylchlorid auf 160—180° (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 180). — Prismen (aus Alkohol). F: 128,5°.

Benzoesäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{13}H_9ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-2-brom-anilin mit Benzoylchlorid auf 160—180° (CH., W., *Soc.* **85**, 180). — Prismen (aus Alkohol). F: 130,5°.

N.4-Dichlor-2-brom-acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Hinzufügen von Chlorkalklösung zu einer Lösung von 4-Chlor-2-brom-acetanilid in heißem Eisessig (CH., ORTON, *Soc.* **79**, 821). — Prismen (aus Petroläther). F: 74—75°. — Geht beim Erhitzen mit Essigsäure im geschlossenen Rohr auf 150° teils in 4.6-Dichlor-2-brom-acetanilid, teils in 4-Chlor-2-brom-acetanilid über.

N-Chlor-[benzoesäure-(4-chlor-2-brom-anilid)] $C_{13}H_8ONCl_2Br = C_6H_3ClBr \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[4-chlor-2-brom-anilid] in Eisessig bei der Einw. von überschüssiger Chlorkalklösung (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 180). — Platten (aus Petroläther). F: 62°.

N-Brom-4-chlor-2-brom-acetanilid, 4-Chlor-N.2-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_3ClBr \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. einer Lösung von unterbromiger Säure auf 4-Chlor-2-brom-acetanilid bei Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 821). — Gelbe Rhomben. F: 85—86°. — Geht beim Erhitzen auf 130° in 4-Chlor-2.6-dibrom-acetanilid über.

Phosphorsäure-tris-[4-chlor-2(?)-brom-anilid] $C_{18}H_{12}ON_3Cl_3Br_3P = [C_6H_3ClBr \cdot NH]_3PO$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-tris-[4-chlor-anilid] (S. 620), gelöst in Eisessig, mit 3 Mol.-Gew. Brom im Wasserbade (OTTO, *B.* **28**, 620). — Nadeln (aus Eisessig). F: 236°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther.

4-Chlor-3-brom-anilin $C_6H_5NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des 4-Chlor-3-brom-1-nitro-benzols (Bd. V, S. 249) mit Zinn und Salzsäure (WHEELER, VALENTINE,

Am. **22**, 274). Neben 6-Chlor-3-brom-anilin aus äquimolekularen Mengen 3-Brom-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform (CH., O., *Soc.* **79**, 466). — Tafeln. F: 78° (WH., V.; CH., O.).

Essigsäure-[4-chlor-3-brom-anilid], 4-Chlor-3-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren von 4-Chlor-3-brom-anilin (CH., O., *Soc.* **79**, 466). — Krystalle. F: 130°. Leicht löslich in 50%iger Essigsäure.

6-Chlor-3-brom-anilin $C_6H_5NClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-3-brom-1-nitro-benzol mit Zink und Essigsäure (NEF, *Am.* **13**, 425; CLARK, *Am.* **14**, 561). Aus äquimolekularen Mengen 3-Brom-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform, neben etwas 4-Chlor-3-brom-anilin (CH., O., *Soc.* **79**, 466). — Nadeln (aus Wasser). F: 44,5° (CL.), 45° (CH., O.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (CL.). — Gibt mit MnO_2 und verd. Schwefelsäure 5-Chlor-2-brom-chinon (Bd. VII, S. 639) (NEF; CL.). — $C_6H_5NClBr + HCl + H_2O$. Prismen. F: 196° (CL.). — $2C_6H_5NClBr + H_2SO_4$. Nadeln oder Prismen (CL.).

Essigsäure-[6-chlor-3-brom-anilid], 6-Chlor-3-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 6-Chlor-3-brom-anilin (CH., O., *Soc.* **79**, 466). — Nadeln. F: 141°. Schwer löslich in 50%iger Essigsäure.

2-Chlor-4-brom-anilin $C_6H_5NClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben 4-Brom-anilin bei heftiger Einw. von Zinn und Salzsäure auf 4-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 248) (HÜBNER, ALSBERG, *A.* **156**, 312; FITTIG, BÜCHNER, *A.* **188**, 14). Beim Einleiten von Chlor in eine heiße Lösung von 4-Brom-anilin in konz. Salzsäure (F., BÜ., *A.* **188**, 21; vgl. dagegen REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1543, 1547). Aus äquimolekularen Mengen 4-Brom-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). Beim Verseifen von 2-Chlor-4-brom-acetanilid mit Schwefelsäure und Alkohol (CH., O., *B.* **33**, 2398). — Prismen. F: 69—69,5° (F., BÜ., *A.* **188**, 15), 73° (CH., O., *B.* **33**, 2398). Sublimierbar; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, sehr leicht löslich in Alkohol (F., BÜ., *A.* **188**, 15). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung sofort dunkelviolettrote, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure nach einigen Augenblicken tief bräunlichrote Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710). — $C_6H_5NClBr + HCl$ (F., BÜ., *A.* **188**, 16).

Essigsäure-[2-chlor-4-brom-anilid], 2-Chlor-4-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3 g 2-Chlor-acetanilid mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 15 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 22). Man suspendiert 4-Brom-acetanilid in Chlorkalklösung, fügt verd. Essigsäure hinzu und läßt auf das hierbei entstehende N-Chlor-4-brom-acetanilid HCl in Eisessig einwirken (ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1567). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **48**, 412; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 231). F: 151° (O., R.; CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2398), 151,4° (A.), 151—152° (M., DI D.). D: 1,753 (A.).

Propionsäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_9H_9ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-4-brom-anilin mit Propionylchlorid auf 160—180° (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

Benzoesäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{13}H_9ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-4-brom-anilin mit Benzoylchlorid auf 160—180° (CH., W., *Soc.* **85**, 180). — Prismen (aus Alkohol). F: 145°.

N.2-Dichlor-4-brom-acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_3ClBr\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorkalklösung auf eine Lösung von 2-Chlor-4-brom-acetanilid in heißem Eisessig (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 821). — Rhomben oder Prismen. F: 88—89° (CH., O.). — Bei 4-stdg. Erhitzen unter Druck auf 130° entsteht 2.6-Dichlor-4-brom-acetanilid (S. 654) (REED, O., *Soc.* **91**, 1550).

N-Chlor-[benzoesäure-(2-chlor-4-brom-anilid)] $C_{13}H_8ONCl_2Br = C_6H_3ClBr\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2-chlor-4-brom-anilid] in Eisessig bei der Einw. von überschüssiger Chlorkalklösung (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 180). — Platten (aus Petroläther). F: 74°.

N-Brom-2-chlor-4-brom-acetanilid, 2-Chlor-N.4-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_3ClBr\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. einer Lösung von unterbromiger Säure auf 2-Chlor-4-brom-acetanilid bei Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 821). — Gelbe Prismen. F: 110—111°. — Geht beim Erhitzen auf 130° in 6-Chlor-2.4-dibrom-acetanilid über.

3-Chlor-4-brom-anilin $C_6H_5NClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH_2$. *B.* Neben 5-Chlor-2.4-dibrom-anilin und 3-Chlor-2.4.6-tribrom-anilin durch Behandeln von 3-Chlor-anilin mit Brom in

Eisessig (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 270, 271). Aus äquimolekularen Mengen 3-Chlor-anilin und N-Brom-2.4-dichlor-acetanilid in Chloroform (CH., O., *Soc.* **78**, 466). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 67—68° (WH., V.). — $C_6H_5NClBr + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (WH., V.). — $2C_6H_5NClBr + H_2SO_4$. Tafeln (WH., V.). — Pikrat $C_6H_5NClBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 141° (WH., V.).

Essigsäure-[3-chlor-4-brom-anilid], 3-Chlor-4-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom in Eisessig auf 3-Chlor-acetanilid (WH., V., *Am.* **22**, 273). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 125°.

4.6-Dichlor-2-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH_2$. *B.* Durch Bromierung von 2.4-Dichlor-anilin (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **78**, 819). Beim Behandeln von 2-Brom-anilin in 20%iger Salzsäure mit einer Lösung von Chlor in 20%iger Salzsäure (REED, ORTON, *Soc.* **81**, 1552). Durch Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid auf 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin (CH., O., *Soc.* **78**, 827). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81,5—82° (R., O.), 83,5° (CH., O.). Kp_{760}: ca. 273°; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol (CH., O.). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure in Eisessig im Wasserbade entstehen 4.6-Dichlor-2-brom-phenylnitramin (Syst. No. 2213) und geringe Mengen der entsprechenden Azoverbindung (O., *Soc.* **81**, 495); erstere Verbindung erhält man in besserer Ausbeute, wenn man 4.6-Dichlor-2-brom-anilin in Eisessig zuerst mit Salpetersäure und dann mit Essigsäure-anhydrid versetzt (O., *Soc.* **81**, 811). Gibt beim Stehen mit N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroformlösung nur Spuren Brom ab (CH., O., *Soc.* **79**, 827).

Essigsäure-[4.6-dichlor-2-brom-anilid], 4.6-Dichlor-2-brom-acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. eines geringen Überschusses von Acetylchlorid auf eine heiße Lösung von 4.6-Dichlor-2-brom-anilin in Eisessig (CH., O., *Soc.* **79**, 819). — Nadeln. F: 218°.

Propionsäure-[4.6-dichlor-2-brom-anilid] $C_9H_8ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4.6-Dichlor-2-brom-anilin mit Propionylchlorid auf 160—180° (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 179, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

N.4.6-Trichlor-2-brom-acetanilid $C_8H_5ONCl_3Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorkalklösung auf eine heiße Lösung von 4.6-Dichlor-2-brom-acetanilid in Eisessig (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 820). — Prismen (aus Petroläther). F: 91—92°.

N-Chlor-[benzoesäure-(4.6-dichlor-2-brom-anilid)] $C_{13}H_7ONCl_3Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — Benzoesäure-[4.6-dichlor-2-brom-anilid], erhalten aus 4.6-Dichlor-2-brom-anilin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid, in Eisessig bei der Einw. von überschüssiger Chlorkalklösung (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 179, 182). — Prismen (aus Petroläther). F: 92°.

N-Nitro-4.6-dichlor-2-brom-anilin, 4.6-Dichlor-2-brom-phenylnitramin, 4.6-Dichlor-2-brom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

2.4-Dichlor-3-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von 2.4-Dichlor-3-brom-acetanilid mit Schwefelsäure und Alkohol (HURTLEY, *Soc.* **79**, 1302). — Platten. F: 78°. Kp_{22}: 172°.

Essigsäure-[2.4-dichlor-3-brom-anilid], 2.4-Dichlor-3-brom-acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorierung von 3-Brom-acetanilid in Eisessig, neben 4.6-Dichlor-3-brom-acetanilid (HU., *Soc.* **79**, 1302). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 138°.

4.6-Dichlor-3-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von 4.6-Dibrom-2-chlor-acetanilid mit Schwefelsäure und Alkohol (HU., *Soc.* **78**, 1302). — Prismen. F: 86°. Kp_{16}: 163°.

Essigsäure-[4.6-dichlor-3-brom-anilid], 4.6-Dichlor-3-brom-acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6 g 3-Brom-acetanilid mit 60 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 30 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 25). Durch Chlorierung von 3-Brom-acetanilid in Eisessig, neben 2.4-Dichlor-3-brom-acetanilid (HU., *Soc.* **78**, 1302). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (HU.), 194—195° (M., DI D.).

2.3-Dichlor-4-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung von 2.3-Dichlor-4-brom-acetanilid mit Schwefelsäure und Alkohol (HU., *Soc.* **79**, 1302). — Nadeln. F: 77,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther.

Essigsäure - [2.3 - dichlor - 4 - brom - anilid], 2.3 - Dichlor - 4 - brom - acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorierung von 3-Chlor-4-brom-acetanilid in Eisessig, neben 2.5-Dichlor-4-brom-acetanilid (Hu., *Soc.* **79**, 1301). — Prismen. F: 138,5°. Weit löslicher in Alkohol, Benzol und 50%iger Essigsäure als 2.5-Dichlor-4-brom-acetanilid.

2.5-Dichlor-4-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung von 2.5-Dichlor-4-brom-acetanilid mit Alkohol + H_2SO_4 (Hu., *Soc.* **79**, 1301). — Nadeln. F: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Essigsäure - [2.5 - dichlor - 4 - brom - anilid], 2.5 - Dichlor - 4 - brom - acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorierung von 3-Chlor-4-brom-acetanilid in Eisessig, neben 2.3-Dichlor-4-brom-acetanilid (Hu., *Soc.* **79**, 1301). — Prismen. F: 189°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und 50%iger Essigsäure.

2.6-Dichlor-4-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von 5,8 g N.2.4-Trichlor-acetanilid in 15 ccm Chloroform auf 2 g 4-Brom-anilin in 15 ccm Chloroform (Reed, Orton, *Soc.* **91**, 1545, 1550). Durch Verseifung des Acetylderivates, welches bei 4-stdg. Erhitzen von N.2-Dichlor-4-brom-acetanilid auf 130° unter Druck entsteht (R., O., *Soc.* **91**, 1545). — Nadeln. F: 85° (R., O.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung oder verd. Salpetersäure tiefrotviolette Färbung (Bamberger, *B.* **35**, 3710).

Essigsäure - [2.6 - dichlor - 4 - brom - anilid], 2.6 - Dichlor - 4 - brom - acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 2.6-Dichlor-4-brom-anilin in Eisessig mit einem kleinen Überschuß von Acetylchlorid (Reed, Orton, *Soc.* **91**, 1550). Bei 4-stdg. Erhitzen von N.2-Dichlor-4-brom-acetanilid (S. 652) auf 130° unter Druck (R., O.). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 204—205° (R., O.).

Propionsäure-[2.6-dichlor-4-brom-anilid] $C_9H_8ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dichlor-4-brom-anilin mit Propionylchlorid auf 160—180° (Chattaway, Wadmore, *Soc.* **65**, 182). — Prismen (aus Alkohol). F: 184°.

Benzoesäure - [2.6 - dichlor - 4 - brom - anilid] $C_{13}H_8ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dichlor-4-brom-anilin mit Benzoylchlorid auf 160—180° (Ch., W., *Soc.* **65**, 179, 181). — Prismen (aus Alkohol). F: 195°.

N.2.6-Trichlor-4-brom-acetanilid $C_8H_5ONCl_3Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1,2 g 2.6-Dichlor-4-brom-acetanilid in 30 ccm warmem Eisessig und einem kleinen Überschuß einer 0,68-n. Chlorkalklösung (Reed, Orton, *Soc.* **91**, 1550). — Prismen (aus Petroläther). F: 81° (Chattaway, Orton, *Soc.* **79**, 819; R., O.).

N-Chlor-[benzoesäure-(2.6-dichlor-4-brom-anilid)] $C_{13}H_7ONCl_3Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2.6-dichlor-4-brom-anilid] in Eisessig bei der Einw. überschüssiger Chlorkalklösung (Chattaway, Wadmore, *Soc.* **65**, 179, 181). — Platten (aus Petroläther). F: 95°.

N - Nitro - 2.6 - dichlor - 4 - brom - anilin, 2.6 - Dichlor - 4 - brom - phenylnitramin, 2.6-Dichlor-4-brom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

3.5-Dichlor-4-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 3.5-Dichlor-4-brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 249) mit $SnCl_2$ und HCl, neben 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dibrom-azoxybenzol (Flürscheim, *J. pr.* [2] **71**, 530). Durch Verseifung von 3.5-Dichlor-4-brom-acetanilid mit Schwefelsäure und Alkohol (Hurtley, *Soc.* **79**, 1303). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 129° (Hu.), 126° (F.). Leicht löslich (F.).

Essigsäure - [3.5 - dichlor - 4 - brom - anilid], 3.5 - Dichlor - 4 - brom - acetanilid $C_8H_6ONCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von 3.5-Dichlor-acetanilid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (Hu., *Soc.* **79**, 1303). — Prismen (aus Eisessig). F: 220°.

2.4.6-Trichlor-3-brom-anilin $C_6H_3NCl_3Br = C_6HCl_3Br\cdot NH_2$. *B.* Aus 2,85 g 3-Brom-anilin in 400 ccm 20%iger Salzsäure und 315 ccm einer 0,33-n. Chlorlösung in 20%iger Salzsäure (Reed, Orton, *Soc.* **91**, 1552). — Farblose Nadeln (aus 75%igem Alkohol). F: 85°.

Essigsäure - [2.4.6 - trichlor - 3 - brom - anilid], 2.4.6 - Trichlor - 3 - brom - acetanilid $C_8H_5ONCl_3Br = C_6HCl_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-3-brom-anilin in Eisessig mit einem geringen Überschuß von Acetylchlorid (R., O., *Soc.* **91**, 1552). — Tafeln (aus Benzol). F: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

N.N-Diacetyl-2.4.6-trichlor-3-brom-anilin, N-[2.4.6-Trichlor-3-brom-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_7O_2NCl_3Br = C_6HCl_3Br \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2.4.6-Trichlor-3-brom-anilin mit Essigsäureanhydrid (R., O., *Soc.* **91**, 1552). — Prismen (aus Petroläther). F: 133—134°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln.

2.3-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des 2.3-Dibrom-1-nitro-benzols (Bd. V, S. 249) mit einer salzsauren Lösung von 3 Mol.-Gew. $SnCl_2$ (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] **15** I, 527). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 43°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Essigester. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Essigsäure-[2.3-dibrom-anilid], 2.3-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dibrom-anilin mit Essigsäureanhydrid (K., C., *R. A. L.* [5] **15** I, 528). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in warmem Alkohol.

2.4-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Destillatinn von 2.4-Dibrom-acetanilid (S. 657) mit Kaliumhydroxyd (Griess, *A.* **121**, 266). Durch Reduktion von 2.4-Dibrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 250) mit Zinn und HCl (Körner, *G.* **4**, 363; *J.* **1875**, 344; Wurster, *B.* **6**, 1491). Durch Einw. von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230), neben wenig 4-Brom-anilin (S. 636), 2.4.6-Tribrom-anilin (S. 663) und 4.4'-Dibrom-azoxybenzol (Bamberger, Büsdorf, Szolayski, *B.* **32**, 218). Aus Nitrobenzol durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Druckrohr auf 185—190°, neben 2.4.6-Tribrom-anilin (Baumhauer, *B.* **2**, 122; *A. Spl.* **7**, 204). Bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure auf Phenylhydroxylamin (Syst. No. 1932), neben 2- und 4-Brom-anilin sowie Anilin (Bamberger, Lagutt, *B.* **31**, 1504 Anm.). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) im Druckrohr (Sendziuk, *Z.* **1870**, 266). Bei der Destillation von 5.7-Dibrom-isatin (Syst. No. 3206) mit Kaliumhydroxyd (Hofmann, *A.* **53**, 47). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Rhombisch (Fels, *Z. Kr.* **37**, 462). F: 79° (Wu.), 79,4° (Kö.), 79,5° (Gr.). D^{20}: 2,260 (Ries, *Z. Kr.* **37**, 462). Löslich in Alkohol (Ho.; Gr.) und Eisessig (Se.). — Beim Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure entsteht 4-Brom-anilin (P. Meyer, *A.* **272**, 220). Chlorierung: Reed, Orton, *Soc.* **91**, 1551. 2.4-Dibrom-anilin liefert bei der Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) in Chloroformlösung als Hauptprodukt 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin; daneben erfolgt geringe Bromentwicklung (Chattaway, Orton, *Soc.* **79**, 467, 827). Durch Eintragen von 2.4-Dibrom-anilin in alkoh. Äthylnitrit und Erwärmen entsteht m-Dibrom-benzol (V. Meyer, Stüber, *A.* **165**, 169). Auch durch Überführung des 2.4-Dibrom-anilins in das Diazoniumnitrat und Erhitzen desselben mit Wasser erhält man kein 2.4-Dibrom-phenol, sondern m-Dibrom-benzol (Wroblewski, *B.* **7**, 1061). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung sofort tiefrotviolette, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure nach wenigen Sekunden tiefbraunrote Färbung (Bamberger, *B.* **35**, 3710). — $C_6H_5NBr_2 + HCl$. Palmzweigartige Krystalle (Ho.). — $2 C_6H_5NBr_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (Se.). — $2 C_6H_5NBr_2 + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (Gr.).

N-Methyl-2.4-dibrom-anilin $C_7H_7NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylanilin in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Brom und fügt vorsichtig Wasser hinzu (Fries, *A.* **346**, 174; vgl. F., *B.* **37**, 2346). — Blättchen (aus Alkohol). F: 48°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Äther und siedendem Alkohol. — $C_7H_7NBr_2 + HCl + Br$. *B.* Aus N-Methyl-2.4-dibrom-anilin, gelöst in Eisessig-Salzsäure und Brom (F., *A.* **346**, 178). Prismen (aus Eisessig). Wird bei 100° farblos. Schmilzt bei 190° (Zers.). — $C_7H_7NBr_2 + HBr + Br$. *B.* Zu einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Bromwasserstoffsäure gibt man unter Kühlung 2,65 g N-Methyl-2.4-dibrom-anilin und setzt dann 1,6 g Brom (F., *A.* **346**, 177; vgl. F., *B.* **37**, 2345). Aus N-Methyl-4-brom-anilin und Brom in Eisessig auf Zusatz von konz. Bromwasserstoffsäure (F.). Gelbrote Säulen. F: 125° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther. An der Luft einige Zeit beständig. Geht in essigsaurer Lösung in N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin (S. 664) über.

N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin $C_8H_9NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man löst 24,2 g Dimethylanilin in 120 ccm Eisessig, fügt unter Kühlung 64 g Brom hinzu, bringt das sich ausscheidende rote Perbromid durch Anwärmen in Lösung und fügt dann wasserfreies Natriumacetat hinzu (Fries, *A.* **346**, 188; F., *B.* **37**, 2342). — *Darst.* Durch Behandlung von 2.4-Dibrom-anilin mit Dimethylsulfat und Soda (F., *A.* **346**, 190). — Öl. Kp_{740}: 275° (F., Privatmitteilung). — Liefert bei der Einw. von Brom in Essigsäure N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin (F., *A.* **346**, 191). Bei der Einw. von Brom auf bromwasserstoffsaures N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin in Eisessig bilden sich die Perbromide $2 C_8H_9NBr_2 + 2 HBr + Br$

und $C_8H_9NBr_2 + HBr + 2Br$ (F., *B.* **37**, 2343; *A.* **346**, 198). Über die Einw. von Brom in Chloroformlösung vgl. JACKSON, CLARKE, *Am.* **34**, 287; **36**, 409. — Hydrochlorid. Krystalle (F., *A.* **346**, 189). — Hydrobromid $C_8H_9NBr_2 + HBr$. Quadratische Platten (aus Alkohol). F: 110° (J., C., *Am.* **34**, 278; F., *A.* **346**, 189). Löslich in Alkohol, Chloroform, warmem Äther, sehr wenig löslich in kaltem Äther, Aceton, unlöslich in Benzol (J., C.). Beim Erhitzen auf 140° wird es plötzlich in eine blau gefärbte Substanz umgewandelt (J., C.; vgl. F.). — $2C_8H_9NBr_2 + 2HBr + Br$. *B.* Aus 7,2 g N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin-hydrobromid in 15 ccm Eisessig und 0,8 g Brom (F., *B.* **37**, 2343; *A.* **346**, 198). Schiefwinklige, grünschwarz glänzende Tafeln, als Pulver leuchtend rot. F: 135° (Zers.). — Mit Aceton oder Disulfit entsteht N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin. — $C_8H_9NBr_2 + HBr + 2Br$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin-hydrobromid und Brom in Eisessig (F., *B.* **37**, 2343; *A.* **346**, 198; vgl. auch J., C., *Am.* **34**, 279; J., C., *Am.* **36**, 409). Aus Dimethylanilin und Brom in Eisessig (F., *A.* **343**, 199). Durch Behandlung von N.N-Dimethyl-4-brom-anilin mit Brom in Chloroform (J., C., *Am.* **34**, 286). Prismen. F: 98° (J., C.), 102° (F.). Ziemlich schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther (F.). Geht an der Luft in das bromärmere Perbromid über (F.). Mit Disulfit entsteht N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin (F.). Mit Wasser oder Natriumacetat in Eisessig entsteht N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin (F.). — Zinnchlorür-Doppelsalz. Schiefwinklige Tafeln. Zersetzt sich bei 240° (F., *A.* **346**, 189). — $2C_8H_9NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 237° (Zers.) (F., *A.* **346**, 189).

N-Äthyl-2.4-dibrom-anilin $C_8H_9NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromierung von Äthylanilin in Essigsäure (FRIES, *A.* **343**, 182). — Schiefwinklige Tafeln (aus Eisessig). F: 51°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Äther. — $C_8H_9NBr_2 + HBr + 2Br$. *B.* Man löst 2,8 g N-Äthyl-2.4-dibrom-anilin in 10 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Bromwasserstoffsäure und fügt 1,6 g Brom hinzu (F., *A.* **346**, 183). Gelbrote, schiefwinklige Tafeln. F: 85°. An der Luft ziemlich beständig. Beim Erwärmen mit Eisessig entsteht N-Äthyl-2.4.6-tribrom-anilin.

N.N-Diäthyl-2.4-dibrom-anilin $C_{10}H_{13}NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 1 Mol.-Gew. Diäthylanilin mit 2 Mol.-Gew. Brom in ein Perbromid verwandelt und dieses mit Natriumacetat behandelt (FRIES, *A.* **346**, 208). — Öl. Kp_{751}: 285°. — Bei der Bromierung entstehen N-Äthyl-2.4.6-tribrom-anilin (S. 665) und 2.4.6-Tribrom-anilin (S. 663). — Zinnchlorür-Doppelsalz. Krystalle. F: 235°. — $2C_{10}H_{13}NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. Zersetzt sich bei 207°.

2.4.2'.4'-Tetrabrom-diphenylamin $C_{12}H_7NBr_4 = (C_6H_3Br_2)_2NH$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Diphenylaminlösung mit Brom (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 166). — Nadeln oder Prismen. F: 182° (GNEHM, *B.* **6**, 925), 184° (FRIES, *A.* **346**, 213). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol (G.).

Tribromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_6O_4N_3Br_3$. *B.* Beim Eingießen von 1—2 Teilen Salpetersäure in eine kochende Eisessiglösung von 2.4.2'.4'-Tetrabrom-diphenylamin (GNEHM, WYSS, *B.* **10**, 1323). — Gelbe Blättchen oder Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 209° bis 210°. Löslich in Äther und $CHCl_3$, kaum in Ligroin.

2.4.2'.4'-Tetrabrom-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_9NBr_4 = (C_6H_3Br_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 2.4.2'.4'-Tetrabrom-diphenylamin bei der Einw. von 64 g Brom auf 18,3 g Methyldiphenylamin (S. 180) in 100 ccm Eisessig (FRIES, *A.* **343**, 213; vgl. GNEHM, *B.* **8**, 926). — Prismen. F: 142° (F.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leicht in Benzol (F.). — Brom bei Gegenwart von Wasser erzeugt 2.4.2'.4'-Tetrabrom-diphenylamin (F.).

2-Brom-chinon-mono-[2.4-dibrom-anil] $C_{12}H_6ONBr_3 = C_6H_3Br_2 \cdot N{:}C_6H_3Br{:}O$. *B.* Man oxydiert 1 g 2.2'.4'- oder 3.2'.4'-Tribrom-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) in 50 ccm Eisessig mit 0,24 g CrO_3 in 50 ccm Eisessig (SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 318). — Rote Nadeln (aus Petroläther). F: 112°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Zinkstaub und Eisessig reduzieren zu 2.2'.4'- oder 3.2'.4'-Tribrom-4-oxy-diphenylamin. Bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 in Eisessig entstehen 2.4-Dibrom-anilin und Bromchinon.

2.5-Dibrom-chinon-mono-[2.4-dibrom-anil] $C_{12}H_5ONBr_4 = C_6H_3Br_2 \cdot N{:}C_6H_2Br_2{:}O$. *B.* Bei der Oxydation von 2.5.2'.4'-Tetrabrom-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) mit überschüssigem CrO_3 in Eisessig (S., O., *Soc.* **93**, 321). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 159°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, löslich in Eisessig, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Petroläther. — H_2SO_4 spaltet in 2.5-Dibromchinon und 2.4-Dibrom-anilin.

2.3.5-Tribrom-chinon-mono-[2.4-dibrom-anil] $C_{12}H_4ONBr_5 = C_6H_3Br_2 \cdot N{:}C_6HBr_3{:}O$. *B.* Bei der Oxydation von 2.3.5.2'.4'- oder 2.3.6.2'.4'-Pentabrom-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) mit überschüssigem CrO_3 in Eisessig (S., O., *Soc.* **93**, 323). — Dunkelrote Prismen (aus Petroläther). F: 157°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, schwer in Alkohol, Petroläther. — Bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 entstehen Tribromchinon und 2.4-Dibrom-anilin.

Ameisensäure - [2.4 - dibrom - anilid], 2.4 - Dibrom - formanilid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus N.4-Dibrom-formanilid (S. 649) beim Aufbewahren oder Erwärmen mit Wasser (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3580). Durch 20—30-stdg. Kochen von 2.4-Dibrom-anilin mit 90%iger Ameisensäure (CH., O., HURTLEY, *B.* **32**, 3637). — Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 145° (CH., O.), 146° (CH., O., H.).

Essigsäure - [2.4 - dibrom - anilid], 2.4-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin durch mehrtägiges Kochen mit Eisessig (REMMERS, *B.* **7**, 348). Aus Acetanilid in wäßr. Suspension mit Brom (GRIESS, *A.* **121**, 266). Bei kurzem Erhitzen von 5 g Acetanilid mit 35 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 8 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 22). Durch Tröpfeln von Brom zu 4-Brom-acetanilid, welches in Eisessig oder Chloroform suspendiert ist (JACKSON, COHOE, *Am.* **28**, 3). Aus dem N.4-Dibrom-acetanilid (S. 649) beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen mit Wasser (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3578). — *Darst.* Durch Zufügen der berechneten Menge in $KHCO_3$-Lösung gelösten Broms zu in $KHCO_3$-Lösung suspendiertem Acetanilid und 1-stdg. Erhitzen des so gewonnenen N.4-Dibrom-acetanilids mit etwas Wasser auf 100° (CH., OR., HURTLEY, *B.* **32**, 3637). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MÜGGE, *Z. Kr.* **4**, 336; FELS, *Z. Kr.* **32**, 409; ARTINI, *Z. Kr.* **46**, 413; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 232). F: 145,4° (ART.), 146° (RE.). D: 2,030 (AR.), 1,976 (FE.). — Liefert beim Nitrieren mit $HNO_3 + H_2SO_4$ 4.6-Dibrom-3-nitro-acetanilid und 4.6-Dibrom-2-nitro-acetanilid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 471).

N.N - Diacetyl - 2.4 - dibrom - anilin, N - [2.4 - Dibrom - phenyl] - diacetamid $C_{10}H_9O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* 5 g 2.4-Dibrom-anilin werden im Einschmelzrohr mit 10 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf 200° erhitzt (ULFFERS, VON JANSON, *B.* **27**, 98). — Tafeln (aus Ligroin). F: 54—55°.

Propionsäure-[2.4-dibrom-anilid] $C_9H_9ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin und Propionsäureanhydrid durch Erhitzen auf 150° (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 819). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Petroläther.

Benzoesäure-[2.4-dibrom-anilid] $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Bromieren von Benzanilid (HÜBNER, JOHNSON, *B.* **10**, 1710). Aus N-Brom-[benzoesäure-(4-brom-anilid)] (S. 649) beim Erwärmen in Eisessiglösung (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3581). — F: 134° (H., J.). — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure Benzoesäure-[4-brom-2.6-dinitro-anilid] (S. 761) (H., J.).

Dibrommalonsäure - bis - [2.4 - dibrom - anilid][1]) $C_{15}H_8O_2N_2Br_6 = (C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO)_2CBr_2$. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Malonsäure-dianilid mit etwas überschüssigem Brom (FREUND, *B.* **17**, 782). — Nadeln (aus Eisessig). F: 145—146°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° 2.4.6-Tribrom-anilin.

2.4-Dibrom-carbanilsäure-methylester $C_8H_7O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 1 Teil Carbanilsäuremethylester mit 3 Teilen konz. Schwefelsäure bis CO_2 aufzutreten anfängt, verdünnt mit Wasser und läßt mit überschüssigem Bromwasser stehen (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **34**, 423). Aus Phenylsenföl mit Brom in Chloroform in Gegenwart von wasserhaltigem Methylalkohol (FROMM, HEYDER, *B.* **42**, 3801). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96,5° (HEN.). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure werden CO_2 und 2.4-Dibrom-anilin gebildet (HEN.).

2.4-Dibrom-carbanilsäure-äthylester, [2.4-Dibrom-phenyl]-urethan $C_9H_9O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl mit Brom in Chloroform in Gegenwart von wasserhaltigem Äthylalkohol (F., H., *B.* **42**, 3801). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Chloroform.

[2.4-Dibrom-phenyl]-harnstoff $C_7H_6ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylharnstoff durch Behandlung der siedenden wäßr. Lösung mit 4 At.-Gew. Brom (als Bromwasser) (BERTRAM, *B.* **25**, 63). Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine siedende Lösung von S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_3$ (S. 407) in Bromwasserstoffsäure (B., *B.* **25**, 61). — F: 201°.

N.N' - Bis - [2.4 - dibrom - phenyl] - harnstoff, 2.4.2'.4' - Tetrabrom - carbanilid $C_{13}H_8ON_2Br_4 = (C_6H_3Br_2 \cdot NH)_2CO$. *B.* Man löst bezw. suspendiert N.N'-Diphenyl-harnstoff oder N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff in siedendem Eisessig, fügt Natriumacetat hinzu

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BACKES, WEST, WHITELEY (*Soc.* **119**, 363, 374).

und kocht mit überschüssigem Brom (CHATTAWAY, ORTON, *B*. **34**, 1080). — Nadeln (aus Eisessig, Alkohol oder Nitrobenzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 281° unter teilweiser Zersetzung. Sehr wenig löslich. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 145—150° in Harnstoff und 2.4-Dibrom-anilin gespalten.

β-[ω-(2.4-Dibrom-phenyl)-ureido]-propionsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B*. Durch Versetzen einer alkal. Lösung von β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure (S. 362) mit einer alkal. Bromlösung (1 Mol.-Gew. Brom) und Übersättigen mit Salzsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R*. **9**, 65). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 201—202° unter Zersetzung.

N.N'-Bis-[2.4(?)-dibrom-anilinoformyl]-hydrazin, Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[2.4(?)-dibrom-anilid][1] $C_{14}H_{10}O_2N_4Br_4 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$. *B*. Zu einer Lösung von Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid (S. 383) in Eisessig werden 2 Mol.-Gew. Brom gegeben (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] **58**, 226). — Nädelchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. F: 215—218°.

[2.4-Dibrom-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril, 2.4-Dibrom-anil des Benzoylcyanids, [2.4-Dibrom-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{14}H_8N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$. *B*. Durch Behandeln von Anilino-phenylessigsäure-nitril mit Brom in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, neben [2.4-Dibrom-anilino]-phenylessigsäure-nitril, sowie durch Oxydation des letzteren mit $KMnO_4$ in Aceton (SACHS, GOLDMANN, *B*. **35**, 3335). — Gelbe Nadeln. F: 141°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, löslich in Aceton, Äther, heißem Alkohol und heißem Eisessig, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig.

N-Chlor-2.4-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Aus 2.4-Dibrom-acetanilid in Eisessig mit konz. Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 822). — Weiße Platten oder Rhomben (aus Eisessig). F: 56—57°.

N-Chlor-[propionsäure-(2.4-dibrom-anilid)] $C_9H_8ONClBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NCl\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B*. Durch Schütteln von Propionsäure-[2.4-dibrom-anilid] in Chloroform mit n/2-KOCl-Lösung, die einen Überschuß von $KHCO_3$ enthält (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 819). — Vierseitige Platten (aus Petroläther). F: 71°. — Geht beim Erhitzen mit etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf ca. 120° in Propionsäure-[6-chlor-2.4-dibrom-anilid] über; daneben bildet sich anscheinend etwas Propionsäure-[4-chlor-2.6-dibrom-anilid].

N.2.4-Tribrom-formanilid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_3Br_2\cdot NBr\cdot CHO$. *B*. Durch Einw. von HOBr auf 2.4-Dibrom-formanilid (S. 657) in Gegenwart von $KHCO_3$ (CHATTAWAY, ORTON, *B*. **32**, 3580). — Hellgelbe Platten. F: 87°. — Geht beim Erhitzen in 2.4.6-Tribrom-formanilid über.

N.2.4-Tribrom-acetanilid $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_3Br_2\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Aus 2.4-Dibrom-acetanilid durch Einw. von HOBr in Gegenwart von Kaliumdicarbonat oder durch Einw. einer Lösung von Brom in Kalilauge oder in Kaliumdicarbonatlösung (CHATTAWAY, ORTON, *B*. **32**, 3578; CH., O., HURTLEY, *B*. **32**, 3638). — Gelbe Prismen. F: 110° (CH., O.). — Geht durch Erhitzen auf dem Wasserbad oder im Einschlußrohr auf 100° in 2.4.6-Tribrom-acetanilid (S. 665) über (CH., O.; CH., O., H.).

N-Brom-[propionsäure-(2.4-dibrom-anilid)] $C_9H_8ONBr_3 = C_6H_3Br_2\cdot NBr\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B*. Aus Propionsäure-[2.4-dibrom-anilid] durch Kaliumhypobromit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat oder beim Schütteln der Chloroformlösung mit Brom in Gegenwart von Natriumacetat (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 819). — Hellgelbe Rhomben (aus Benzin). F: 87°. — Geht beim Erhitzen mit etwas Propionsäure im Einschlußrohr auf ca. 120° in Propionsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] über.

N-Brom-[benzoesäure-(2.4-dibrom-anilid)] $C_{13}H_8ONBr_3 = C_6H_3Br_2\cdot NBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B*. Durch Einw. von HOBr auf Benzoesäure-[2.4-dibrom-anilid] in Gegenwart von $KHCO_3$ (CHATTAWAY, ORTON, *B*. **32**, 3581). — Gelbliche Platten. Schmilzt bei 121° unter geringer Zersetzung. — Geht durch Erhitzen im Druckrohr auf 100° in Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-anilid] (S. 666) über.

[2.4(?)-Dibrom-phenyl]-sulfamidsäure $C_6H_5O_3NBr_2S = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot SO_3H$. *B*. Das Bariumsalz entsteht aus phenylsulfamidsaurem Barium und Bromwasser (TRAUBE, *B*. **24**, 361). — $Ba(C_6H_4O_3NBr_2S)_2$. Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem.

---

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von K. FRIES.

N-Nitro-2.4-dibrom-anilin, 2.4-Dibrom-phenylnitramin, 2.4-Dibrom-diazobenzolsäure $C_6H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

Phosphorsäure-mono-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-anilin-N-phosphinsäure $C_6H_6O_3NBr_2P = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Verseifung von Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dibrom-anilid] (s. u.) (MICHAELIS, *A.* **326**, 235). — Ist nur als Kupfersalz isoliert worden. — $CuC_6H_4O_3NBr_2P$. Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Phosphorsäure-monoäthylester-mono-[2.4-dibrom-anilid)], 2.4-Dibrom-anilin-N-phosphinsäure-monoäthylester $C_8H_{10}O_3NBr_2P = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Trocknen der äther. Lösung des Phosphorsäure-diäthylester-[2.4-dibrom-anilids] mit Kaliumcarbonat (M., *A.* **326**, 235). — $KC_8H_9O_3NBr_2P$. Krystallblättchen.

Phosphorsäure-diäthylester-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-anilin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{10}H_{14}O_3NBr_2P = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dibrom-anilid] beim Erwärmen mit Alkohol (M., *A.* **326**, 235). — Blätter (aus Äther). F: 114°. — Zersetzt sich mit heißem Wasser.

Phosphorsäure-diphenylester-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-anilin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{18}H_{14}O_3NBr_2P = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (M., *A.* **326**, 236).

Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dibrom-anilid], „m-Dibromanilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_4ONCl_2Br_2P = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Aus salzsaurem 2.4-Dibrom-anilin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf dem Wasserbad (M., *A.* **326**, 234). — Krystalle. F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Phosphorsäure-dianilid-[2.4-dibrom-anilid] $C_{18}H_{16}ON_3Br_2P = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot PO(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-[2.4-dibrom-anilid] (s. o.) und Anilin (M., *A.* **326**, 236). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 228°. Schwer löslich in heißem absol. Alkohol, leichter in Eisessig.

Phosphorsäure-tris-[2.4 (?)-dibrom-anilid] $C_{18}H_{12}ON_3Br_6P = (C_6H_3Br_2\cdot NH)_3PO$. *B.* Aus Phosphorsäure-trianilid und Brom, gelöst in Eisessig (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 338). — Nadeln (aus Eisessig). F: 252—253°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, kaum löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig.

2.5-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des 2.5-Dibrom-1-nitro-benzols (Bd. V, S. 250) mit Zinn und Salzsäure (V. MEYER, STÜBER, *A.* **165**, 180; vgl. RICHE, BÉRARD, *C. r.* **59**, 142; *A.* **133**, 52). — Prismen (aus Alkohol). F: 51—52°; leicht löslich in Alkohol (V. M., ST.). — Läßt sich durch Versetzen der eisessigsauren Lösung mit überschüssiger konz. Schwefelsäure und $NaNO_2$, Verdünnen mit Wasser und Erwärmen der Diazolösung in 2.5.2′.5′-Tetrabrom-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) umwandeln (MELDOLA, ANDREWS, *Chem. N.* **71**, 279).

Essigsäure-[2.5-dibrom-anilid], 2.5-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2.5-Dibrom-anilin (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 277). — F: 171—172°.

2.6-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) mit verd. Schwefelsäure (Kp: 160°) und leitet überhitzten Wasserdampf ein (HEINICHEN, *A.* **256**, 275; WILLGERODT, FRISCHMUTH, *J. pr.* [2] **71**, 562; vgl. LIMPRICHT, *B.* **10**, 1541; ORTON, PEARSON, *Soc.* **93**, 735). Aus 2.6-Dibrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 250) mit $SnCl_2$ + HCl (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 219). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84° (H.), 81° (CL., WEIL). Kp: 262—264° (H.). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (H.). — Wird bei der Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) in Chloroformlösung in 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 827). — $C_6H_5NBr_2 + HCl$. Nadeln. F: 126°; verliert sehr leicht die Säure (H.). — $2C_6H_5NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt (H.).

Essigsäure-[2.6-dibrom-anilid], 2.6-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-anilin in Eisessig mit Acetylchlorid (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 820; KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17 I**, 474) oder mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure (A. E. SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1249). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (REPOSSI, *R. A. L.* [5] **17 I**, 474). F: 208—209° (CH., O.), 210° (KÖ., CO.). D^{16}: 1,923 (KÖ., CO.).

N.N-Diacetyl-2.6-dibrom-anilin, N-[2.6-Dibrom-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen von 2.6-Dibrom-anilin

mit 4 Mol.-Gew. Acetanhydrid (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 541). — Prismen (aus Petroläther). F: 100—101°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Chlor-2.6-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Hinzufügen einer konz. Chlorkalklösung zu einer Lösung von 2.6-Dibrom-acetanilid in Eisessig (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 820). — Prismen (aus Petroläther). F: 88°.

N-Nitro-2.6-dibrom-anilin, 2.6-Dibrom-phenylnitramin, 2.6-Dibrom-diazobenzolsäure $C_6H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

3.4-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Bromierung von 3-Bromanilin in Eisessig (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 275). Das Acetylderivat entsteht, wenn man ein Gemisch aus 25 g 3-Brom-acetanilid, gelöst in 60 g warmem Eisessig, und 18,5 g Brom, gelöst in 30 ccm Eisessig, dem Sonnenlicht aussetzt; es gibt bei der Verseifung mit Natronlauge 3.4-Dibrom-anilin (KÖRNER, *R. A. L.* [5] **3** I, 157; *G.* **25** I, 96). 3.4-Dibromanilin entsteht durch Reduktion von 3.4-Dibrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 250) (KÖRNER, *G.* **4**, 370; *J.* **1875**, 305) mit Zinn und Salzsäure (F. SCHIFF, *M.* **11**, 344; HOSAEUS, *M.* **14**, 324). — Blättchen (aus verd. Alkohol) (SCH.). F: 80,4° (K., *G.* **4**, 370; *J.* **1875**, 305), 80—81° (W., V.). Sublimiert schon bei 100° (SCH.). — $C_6H_5NBr_2 + HCl$. Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 220—230° (W., V.). — $2C_6H_5NBr_2 + H_2SO_4$. Farblose Tafeln (W., V.). — Pikrat $C_6H_5NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 149° (W., V.).

Essigsäure-[3.4-dibrom-anilid], 3.4-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln und Prismen. F: 128[2]; leicht löslich in Alkohol, weniger im Äther, sehr wenig in Ligroin (KÖRNER, *R. A. L.* [5] **3** I, 158; *G.* **25** I, 96).

N.N-Diacetyl-3.4-dibrom-anilin, N-[3.4-Dibrom-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-acetanilid (s. o.) und Acetylchlorid (KÖRNER, *R. A. L.* [5] **3** I, 158; *G.* **25** I, 96). — Blättchen (aus Alkohol). F: 208[2] (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

3.5-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dibrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 250) mit Zinn und Salzsäure (KÖRNER, *G.* **4**, 368; *J.* **1875**, 344) oder mit Eisen und verd. Schwefelsäure (HOLLEMAN, *R.* **25**, 195) oder mit alkoh. Na_2S_2 (BLANKSMA, *R.* **26**, 108). — Nadeln. F: 56,5[2] (korr.) (K.).

Ameisensäure-[3.5-dibrom-anilid], 3.5-Dibrom-formanilid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-anilin mit 90%iger Ameisensäure (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2397). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Ligroin.

Essigsäure-[3.5-dibrom-anilid], 3.5-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-anilin und Essigsäureanhydrid (CH., O., *B.* **33**, 2397; HOLLEMAN, *R.* **25**, 196). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231[2]; löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Chloroform und Benzol (CH., O.).

Benzoesäure-[3.5-dibrom-anilid] $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-anilin nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2397). — Prismen (aus Alkohol). F: 169°. Löslich in Essigsäure und Alkohol.

3-Chlor-2.4-dibrom-anilin $C_6H_4NClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus seinem Acetylderivat durch Verseifung mittels Alkohol und H_2SO_4 (HURTLEY, *Soc.* **79**, 1304). — Platten. F: 88°.

Essigsäure-[3-chlor-2.4-dibrom-anilid], 3-Chlor-2.4-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-brom-acetanilid (S. 653) durch Bromierung, neben 5-Chlor-2.4-dibrom-acetanilid (HURTLEY, *Soc.* **79**, 1303). — Prismen. F: 152°.

5-Chlor-2.4-dibrom-anilin $C_6H_4NClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin durch Bromierung in Eisessig, neben anderen Produkten (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 270, 274). — Tafeln (aus Alkohol). F: 79—80[2].

Essigsäure-[5-chlor-2.4-dibrom-anilid], 5-Chlor-2.4-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-brom-acetanilid durch Bromierung, neben 3-Chlor-2.4-dibrom-acetanilid (HURTLEY, *Soc.* **79**, 1303). — Prismen. F: 174°.

6-Chlor-2.4-dibrom-anilin $C_6H_4NClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Versetzen von 2-Chlor-anilin, gelöst in verd. Salzsäure, mit überschüssigem Bromwasser (LANGER, *A.* **215**, 115) oder in heißem Eisessig mit der berechneten Menge Brom (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 818). Aus 2-Chlor-anilin-sulfonsäure-(4) und Brom (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 85). Aus äquimolekularen Mengen 2.4-Dibrom-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) in Chloroform (CH., O., *Soc.* **79**, 467, 827). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (L.; CH., O., *Soc.* **79**, 818), 103° (N., B.). Leicht löslich in kochendem Alkohol, Ligroin und Äther (L.). Beim Nitrieren mit Salpetersäure in heißem Eisessig entstehen 6-Chlor-2-brom-4-nitro-anilin und geringe Mengen 6-Chlor-2.4-dibrom-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (O., *Soc.* **81**, 493); versetzt man mit Salpetersäure und dann mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, so entsteht fast ausschließlich die letztere Verbindung (O., *Soc.* **81**, 811). Geht beim Stehen mit N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform-Lösung in 4.6-Dichlor-2-brom-anilin über (CH., O., *Soc.* **79**, 827).

Essigsäure-[6-chlor-2.4-dibrom-anilid], 6-Chlor-2.4-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin in heißem Eisessig durch Acetylchlorid (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 817, 818). Beim Bromieren des 2-Chlor-4-brom-acetanilids in Eisessig (ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1567). — Prismen oder Nadeln. F: 227° (CH., O.).

Propionsäure-[6-chlor-2.4-dibrom-anilid] $C_9H_8ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin durch Erhitzen mit Propionylchlorid auf 160—180° (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185,5°.

Benzoesäure-[6-chlor-2.4-dibrom-anilid] $C_{13}H_8ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 160—180° (CH., W., *Soc.* **85**, 182). — Prismen (aus Alkohol). F: 192°.

N.6-Dichlor-2.4-dibrom-acetanilid $C_8H_5ONCl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dibrom-acetanilid durch Chlorkalk in Eisessig (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 818). — Prismen (aus Petroläther). F: 99—100°.

N-Chlor-[benzoesäure-(6-chlor-2.4-dibrom-anilid)] $C_{13}H_7ONCl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[6-chlor-2.4-dibrom-anilid] in Eisessig bei Einw. überschüssiger Chlorkalklösung (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 182). — Prismen (aus Petroläther). F: 97°.

N-Nitro-6-chlor-2.4-dibrom-anilin, 6-Chlor-2.4-dibrom-phenylnitramin, 6-Chlor-2.4-dibrom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

4-Chlor-2.6-dibrom-anilin $C_6H_4NClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Bromieren von 4-Chlor-anilin (HOFMANN, *A.* **53**, 38). Aus 2.6-Dibrom-anilin in 20%iger Salzsäure mittels einer Lösung von Chlor in 20%iger Salzsäure (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1552). Aus 2.4.6-Tribrom-anilin durch Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 825). Bei der Einw. von Brom auf Glutacondialdehyd-bis-[4-chlor-anil] (S. 610) (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 338). — Prismen (aus Alkohol) oder Nadeln. F: 92,9° (GILBERT, *Am. Soc.* **48** [1926], 2242), 94° (R., O.), 95° (Z., H., M.), 97° (CH., O., *Soc.* **79**, 817). Kp_{760}: 301° (CH., O., *Soc.* **79**, 817). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton (Z., H., M.), Benzol, Chloroform und Petroläther (CH., O., *Soc.* **79**, 817). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure in Eisessig im Wasserbade entstehen 4-Chlor-2.6-dibrom-phenylnitramin (Syst. No. 2219) und geringe Mengen der entsprechenden Azoverbindung (O., *Soc.* **81**, 495, 811). Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung tiefrotviolette, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure nach wenigen Sekunden tief violettrote Färbung (BAMBERGER, *B.* **65**, 3710).

Essigsäure-[4-chlor-2.6-dibrom-anilid], 4-Chlor-2.6-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin in Eisessig durch Acetylchlorid (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 817). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 226—227°; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (CH., O.). — Bei vorsichtiger Nitrierung mit rauchender Salpetersäure entsteht 4-Chlor-2.6-dibrom-3-nitro-acetanilid (ORTON, *Soc.* **81**, 503).

Propionsäure-[4-chlor-2.6-dibrom-anilid] $C_9H_8ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin durch Erhitzen mit Propionylchlorid auf 160—180° (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 181). — Prismen. F: 185°.

Benzoesäure-[4-chlor-2.6-dibrom-anilid] $C_{13}H_8ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 160—180° (CH., W., *Soc.* **85**, 181). — Platten. F: 194°.

N.4-Dichlor-2.6-dibrom-acetanilid $C_8H_5ONCl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-acetanilid durch Chlorkalk in Eisessiglösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 817). — Prismen (aus Petroläther). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich in Essigsäure.

N-Chlor-[propionsäure-(4-chlor-2.6-dibrom-anilid)] $C_9H_7ONCl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propionsäure-[4-chlor-2.6-dibrom-anilid] in Eisessig bei Einw. von überschüssiger Chlorkalklösung (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 181). — Prismen (aus Petroläther). F: 74°.

N-Chlor-[benzoesäure-(4-chlor-2.6-dibrom-anilid)] $C_{13}H_7ONCl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[4-chlor-2.6-dibrom-anilid] in Eisessig bei Einw. überschüssiger Chlorkalklösung (CH., W., *Soc.* **85**, 181). — Prismen (aus Petroläther). F: 111°.

N-Nitro-4-chlor-2.6-dibrom-anilin, 4-Chlor-2.6-dibrom-phenylnitramin, 4-Chlor-2.6-dibrom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Chlor-N-nitro-4-chlor-2.6-dibrom-anilin, N-Nitro-N.4-dichlor-2.6-dibrom-anilin $C_6H_2O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NCl \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-phenylnitramin (Syst. No. 2219) durch Einw. von Chlor auf das Natriumsalz oder durch Behandlung mit Chlorkalk in Eisessiglösung (ORTON, *Soc.* **81**, 967). — Farblose Prismen. Schmilzt bei 56° zu einer roten Flüssigkeit.

2-Chlor-3.4-dibrom-anilin $C_6H_4NClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus seinem Acetylderivat (s. u.) durch Verseifung (HURTLEY, *Soc.* **79**, 1305). — Platten. F: 91°.

Essigsäure-[2-chlor-3.4-dibrom-anilid], 2-Chlor-3.4-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-acetanilid in Eisessig durch Einleiten von Chlor, neben 6-Chlor-3.4-dibrom-acetanilid (H., *Soc.* **79**, 1305). — Nadeln (aus Benzol). F: 146°.

6-Chlor-3.4-dibrom-anilin $C_6H_4NClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus seinem Acetylderivat (s. u.) durch Verseifung (H., *Soc.* **79**, 1304). — Nadeln. F: 93°.

Essigsäure-[6-chlor-3.4-dibrom-anilid], 6-Chlor-3.4-dibrom-acetanilid $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Chlor-3.4-dibrom-acetanilid aus 3.4-Dibrom-acetanilid in Eisessig durch Einleiten von Chlor (H., *Soc.* **79**, 1304). — Nadeln. F: 198°.

3.6-Dichlor-2.4-dibrom-anilin $C_6H_3NCl_2Br_2 = C_6HCl_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-anilin und Brom (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3513). Aus 2.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(4) in wäßr. Lösung mit Brom (N., K.). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 108°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Mineralsäuren.

2.4.6-Trichlor-3.5-dibrom-anilin $C_6H_2NCl_3Br_2 = C_6Cl_3Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 3.5-Dibrom-anilin (LANGER, *A.* **215**, 119). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238,5°.

2.3.4-Tribrom-anilin $C_6H_4NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3.4-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) in salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15** II, 585). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 100,6°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol. Flüchtig mit Wasserdampf.

Essigsäure-[2.3.4-tribrom-anilid], 2.3.4-Tribrom-acetanilid $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Tribrom-anilin mit Essigsäureanhydrid (K., C., *R. A. L.* [5] **15** II, 586). — Nadeln. F: 160°. Schwer löslich in Alkohol.

2.3.5-Tribrom-anilin $C_6H_4NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3.5-Tribrom-1-nitro-benzol durch Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 60). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 91°.

2.4.5-Tribrom-anilin $C_6H_4NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.5-Tribrom-1-nitro-benzol mit Zinn und Salzsäure (JACKSON, GALLIVAN, *B.* **26**, 191; *Am.* **16**, 247). Bei der Bromierung von 3-Brom-anilin in Eisessiglösung (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 276). — Nadeln

(aus Alkohol). F: 80° (J., G.), 85—86° (W., V.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (J., G.). — Gibt mit nitrosen Gasen in alkoh. Lösung 1.2.4-Tribrom-benzol (W., V.). — Salze: J., G. $C_6H_4NBr_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_6H_4NBr_3 + HBr$. — $C_6H_4NBr_3 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Essigsäure-[2.4.5-tribrom-anilid], 2.4.5-Tribrom-acetanilid $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Tribrom-anilin und überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **18**, 249). Aus 2.5-Dibrom-acetanilid in Eisessig und 1 Mol.-Gew. Brom (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 277). Durch Erhitzen von 5 g 3-Brom-acetanilid mit 35 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 10 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 25). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 188—189° (M., DI D.), 188° (J., G.). Unlöslich in kaltem Ligroin (J., G.).

2.4.5-Tribrom-carbanilsäure-äthylester, [2.4.5-Tribrom-phenyl]-urethan $C_9H_8O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10 g 2.4.5-Tribrom-anilin in Benzol und 8 g Chlorameisensäureäthylester am Rückflußkühler (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Anilin N.N'-Diphenyl-harnstoff und 2.4.5-Tribrom-anilin.

2.4.6-Tribrom-anilin $C_6H_4NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandlung von salzsaurem Anilin in wäßriger Lösung mit Bromwasser (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **28**, 204; *A.* **44**, 291). Bei der Elektrolyse der Lösung von Anilin in Bromwasserstoffsäure (GILCHRIST, *C.* **1905** I, 440). Aus salzsaurem 2-Brom-anilin beim Durchleiten eines mit Bromdampf gesättigten Luftstromes durch die wäßr. Lösung (KÖRNER, *G.* **4**, 328; *J.* **1875**, 342). Aus salzsaurem 4-Brom-anilin bei Behandlung mit Bromwasser (A. W. HOFMANN, *B.* **53**, 50) oder beim Durchleiten eines mit Bromdampf gesättigten Luftstromes durch die wäßrige Lösung (KÖRNER, *G.* **4**, 328; *J.* **1875**, 342). Aus 4-Brom-anilin bei der Destillation, neben 2.4-Dibrom-anilin und viel Anilin (FITTIG, HÜBNER, *A.* **188**, 26). Aus 2.4-Dibrom-anilin durch Bromierung (A. W. HOFMANN, *A.* **53**, 51). Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230), neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 218). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Bromwasserstoffsäure auf 185—190°, neben 2.4-Dibrom-anilin (KEKULÉ, BAUMHAUER, *B.* **2**, 122; BAU., *A. Spl.* **7**, 204). Beim Kochen von Azidobenzol (Bd. V, S. 276) mit konz. Bromwasserstoffsäure (WALLACH, *C.* **1888** II, 1050). — *Darst.* Man tropft die berechnete Menge Brom in eine eisessigsaure Anilinlösung (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 101).

Nadeln (aus Benzol). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 178). F: 118° (KÖRNER), 119—120° (FITTIG, BÜCHNER, *A.* **188**, 26). Latente Schmelzwärme: ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242. Siedet unzersetzt bei 300° (FRITZSCHE). $D_{?}^{20}$: 2,35 (ROBERTSON); D: 2,578 (JAEGER). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Äther (FRITZSCHE). Kryoskopisches Verhalten in 2.4.6-Tribrom-phenol: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 191, in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 278; ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **66**, 143; *G.* **39** I, 574; vgl. dazu HA., *Ph. Ch.* **68**, 204; *G.* **69** II, 512. Absorptionsgeschwindigkeit für HCl: HA., *Ph. Ch.* **48**, 323, 328. 2.4.6-Tribrom-anilin verbindet sich nicht mit H_3PO_4 (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244).

Bei 6-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.4-Dibrom-anilin (JACKSON, CALVERT, *Am.* **18**, 480). Durch salzsaure Kupferchlorürlösung wird 2.4.6-Tribrom-anilin hauptsächlich zu Di- und Monosubstitutionsprodukten und Anilin reduziert; nebenbei erfolgt in geringerem Grade Austausch von Brom gegen Chlor (WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 340). 2.4.6-Tribrom-anilin wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (D: 1,187) auf 200—240° überwiegend in 2.4.6-Trichlor-anilin verwandelt (WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 332). Leitet man nitrose Gase, die aus As_2O_3 und HNO_3 in der Kälte entwickelt werden, in eine alkoh. Lösung bezw. Suspension von 2.4.6-Tribrom-anilin unter Kühlung ein, so erhält man 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und sehr wenig 2.4.6-Tribrombenzoldiazoniumnitrat, während der größte Teil des 2.4.6-Tribrom-anilins unverändert bleibt; verwendet man nitrose Gase, die durch Erwärmen von As_2O_3 mit HNO_3 entwickelt werden, so entsteht hauptsächlich 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumnitrat und wenig 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-diazoaminobenzol; versetzt man die alkoh. Lösung bezw. Suspension des 2.4.6-Tribrom-anilins zunächst mit Salpetersäure (D: 1,4) und behandelt sie dann unter starker Kühlung mit nitrosen Gasen, entwickelt aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,35—1,4), so erhält man ausschließlich 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumnitrat (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 101). Erwärmt man 2.4.6-Tribrom-anilin mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist (STÜBER, *B.* **4**, 961; vgl. REINKE, *A.* **186**, 271), oder behandelt man es in heißer alkoh. Lösung mit KNO_2 und verd. Schwefelsäure (BÄSSMANN, *A.* **191**, 206), so entsteht 1.3.5-Tribrom-benzol. Beim Diazotieren mit KNO_2 in Eisessiglösung liefert 2.4.6-Tribrom-anilin erhebliche Mengen 4.6-Dibrom-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) (s. 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol, Syst.

No. 2199) (ORTON, *Soc.* **83**. 809). Versetzt man 30 g 2.4.6-Tribrom-anilin, in 300 ccm Eisessig suspendiert, in der Kälte mit 25—30 ccm farbloser Salpetersäure (D: 1,5) und dann mit 30 ccm Essigsäureanhydrid, so entsteht fast ausschließlich 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (OR., *Soc.* **81**, 808). Fügt man zu 5 g 2.4.6-Tribrom-anilin und 50 ccm Eisessig 7—8 ccm farblose Salpetersäure (D: 1,5) und erwärmt 20—30 Minuten auf dem Wasserbade, so erhält man 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin, neben geringen Mengen 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin (OR., *Soc.* **81**, 492; vgl. LOSANITSCH, *B.* **15**, 474). Bei längerem Kochen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit konz. Salpetersäure in Eisessiglösung oder bei direktem Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit konz. Salpetersäure bilden sich Dibromdinitromethan, neben Bromanil, 1.2.3.5-Tetrabrom-benzol, Pikrinsäure, Oxalsäure und amorphen Produkten (LOS.). Durch Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit Essigsäureanhydrid (REMMERS, *B.* **7**, 350) unter Druck auf 180° (ULFFERS, v. JANSON, *B.* **27**, 99) erhält man N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-anilin. Läßt man Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure auf 2.4.6-Tribrom-anilin bei Zimmertemperatur einwirken, so entsteht 2.4.6-Tribrom-acetanilid, bei Wasserbadtemperatur N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-anilin (A. E. SMITH, OR., *Soc.* **93**, 1243, 1249, 1250). Bei kurzem Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit Acetylchlorid entsteht 2.4.6-Tribrom-acetanilid (REMMERS, *B.* **7**, 349). Über die Bildung von Additionsverbindungen (?) aus 2.4.6-Tribrom-anilin und Acetylchlorid vgl. FELS, *Z. Kr.* **37**, 466, 467. Bei Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid auf 2.4.6-Tribrom-anilin in Chloroformlösung entsteht neben einem Farbstoff und einer Azoverbindung 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 825).

Die Lösung von 2.4.6-Tribrom-anilin in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung zunächst rote, dann rotviolette, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure nach wenigen Sekunden violette Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710).

$C_6H_4NBr_3 + HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung von 2.4.6-Tribrom-anilin (GATTERMANN, *B.* **16**, 636). Nadeln. Verliert schon an der Luft die meiste Säure (G.). — $C_6H_4NBr_3 + HBr$. *B.* Analog der des salzsauren Salzes (G.). Nadeln. Schmilzt bei 190° unter teilweisem Zerfall in seine Komponenten; sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Gibt an Wasser sofort alle Säure ab. — $C_6H_4NBr_3 + HBr + 2Br$. *B.* Man suspendiert 4 g 2.4.6-Tribrom-anilin in einem Gemisch von 20 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Bromwasserstoffsäure und versetzt mit ca. 2 ccm Brom (FRIES, *A.* **346**, 163). Granatrote Prismen. Schmilzt bei 105° unter Bromabgabe, wird dann wieder fest und zersetzt sich gegen 205°. Verliert leicht Brom.

N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin $C_7H_6NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylanilin in Eisessig mit 3 Mol.-Gew. Brom und fügt vorsichtig Wasser hinzu (FRIES, *A.* **346**, 175). Aus dem Perbromid des N-Methyl-2.4-dibrom-anilins $C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CH_3 + HBr + Br$ beim Erhitzen mit Eisessig (F., *B.* **37**, 2347) oder bei längerem Stehen in mit wenig Wasser versetzter Eisessiglösung (F., *A.* **346**, 177). Aus dem Perbromid des N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilins $C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_2 + HBr + 2Br$ bei der Einw. von Natriumacetat + Eisessig (F., *B.* **37**, 2344). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 39° (F., *A.* **346**, 176), 37° (F., *B.* **37**, 2344; JACKSON, CLARKE, *Am.* **34**, 288). Kp: 310°; sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, mäßig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig (F., *A.* **346**, 176). — $C_7H_6NBr_3 + HCl$. Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 190°; sehr wenig löslich in Eisessig und in Halogenwasserstoffsäure (F., *A.* **346**, 176, 179). — $C_7H_6NBr_3 + HCl + 2Br$. *B.* Aus salzsaurem N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin und Brom in Eisessig-Salzsäure (FRIES, *A.* **346**, 179). Gelbrote schiefwinklige Tafeln. F: 150° (Zers.). Verliert das addierte Brom an der Luft. Bei der Einw. von Wasser entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin. — $C_7H_6NBr_3 + HBr$. Würfel. F: 202° (Schwärzung) (J., C.). Sehr wenig löslich in Eisessig und in Halogenwasserstoffsäure (F., *A.* **346**, 176). — $C_7H_6NBr_3 + HBr + 2Br$. *B.* Man verteilt 3,44 g bromwasserstoffsaures N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin in 15 ccm Eisessig, fügt 4 g Brom hinzu und erwärmt gelinde bis zur Lösung (FRIES, *A.* **346**, 178). Aus Methylanilin und überschüssigem Brom in Eisessig (F.). Braunrote Nadeln. F: ca. 160° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Eisessig, kaltem Chloroform. Verliert das addierte Brom an der Luft ziemlich rasch. In essigsaurer Lösung entsteht auf Zusatz von Wasser 2.4.6-Tribrom-anilin. — $2C_7H_6NBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe sechseckige Tafeln. Zersetzt sich bei 232° unter Gasentwicklung (F., *A.* **346**, 176).

N.N-Dimethyl-2.4.6-tribrom-anilin $C_8H_8NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat in Wasser bei Gegenwart von Soda (FRIES, *A.* **346**, 193). Besser durch 20-stdg. Erhitzen von 10 g N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin mit 10 ccm Dimethylsulfat und 2 g MgO im Druckrohr auf 100° (F.). — Öl. Kp_{750}: 301°. Gibt mit Brom bei Gegenwart von Wasser N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin. — $C_8H_8NBr_3 + HBr + 2Br$. *B.* Aus äquivalenten Mengen N.N-Dimethyl-2.4.6-tribrom-anilin, HBr und Brom in Eisessig (F., *A.* **346**, 200). Hellgelbrote Nadeln. F: 124°. Schwer löslich in Eisessig, Chloroform. Bei Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung

bildet sich langsam N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin. — $2C_8H_8NBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Säulen. Sintert gegen 180° und schmilzt bei 190° (Zers.) (F., *A.* **346**, 193).

N-Äthyl-2.4.6-tribrom-anilin $C_8H_8NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 12,1 g Äthylanilin in 50 ccm Eisessig mit 45 g Brom, gibt allmählich wenig Wasser hinzu und läßt über Nacht stehen (FRIES, *A.* **346**, 183). — Nadeln (aus Eisessig). F: 45°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton. — Hydrobromid. Nadeln. Schwer löslich in Eisessig. — $C_8H_8NBr_3 + HBr + 2Br$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaurem N-Äthyl-2.4.6-tribrom-anilin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig oder aus 1 Mol.-Gew. N-Äthyl-2.4-dibrom-anilin und 2 Mol.-Gew. Brom (F., *A.* **346**, 184). Gelbbraune Prismen. F: 125° (Zers.). Verliert das addierte Brom an der Luft. Bei vorsichtigem Erwärmen der mit wenig Wasser versetzten Eisessiglösung erhält man 2.4.6-Tribrom-anilin.

2.4.6.2′.4′.6′-Hexabrom-diphenylamin $C_{12}H_5NBr_6 = (C_6H_2Br_3)_2NH$. *B.* Beim Bromieren von Diphenylamin in eisessigsaurer Lösung (GNEHM, *B.* **6**, 926). — Prismen (aus Benzol). F: 218°. Beinahe unlöslich in Alkohol.

N.N′-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-glyoxaldiisoxim $C_{14}H_6O_2N_2Br_6 = C_6H_2Br_3N(:O):CH \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_2Br_3$ bezw. $C_6H_2Br_3 \cdot N$—$CH \cdot HC$—$N \cdot C_6H_2Br_3$ (mit je einem O-Brückenatom zwischen N und CH) s. Syst. No. 4620.

2.6-Dibrom-chinon-[2.4.6-tribrom-anil]-(4) [1]) $C_{12}H_4ONBr_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2.3.5-Tribrom-chinon-(1.4)-[2.4.6-tribrom-anil]-(1) (F: 171°), wenn man 5 g 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin (Syst. No. 2219) in 100 ccm Eisessig unter Kühlung mit 50 ccm Eisessig + 50 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und nach einer Stunde auf Eis gießt (SMITH, ORTON, *Soc.* **91**, 150). — Dunkelrote, bronzeglänzende Nadeln (aus Ligroin oder Benzol + Ligroin). F: 150,5° (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2858 Anm.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Eisessig, Alkohol und Ligroin (S., O.). — Liefert bei der Reduktion 3.5.2′.4′.6′-Pentabrom-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) (S., O.; vgl. B., C., O.). Wird durch H_2SO_4 in 2.4.6-Tribrom-anilin und 2.6-Dibrom-chinon gespalten (S., O.).

2.3.5-Tribrom-chinon-[2.4.6-tribrom-anil]-(1) [1]) $C_{12}H_3ONBr_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2.6-Dibrom-chinon-(1.4)-[2.4.6-tribrom-anil]-(4) aus 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin in Eisessig mittels konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig unter Eiskühlung (SMITH, ORTON, *Soc.* **91**, 150, 152). Aus 2.3.5.2′.4′.6′-Hexabrom-4-oxy-diphenylamin [1]) in Benzol durch HgO oder in Eisessig durch CrO_3 (S., O.). — Hellrote Nadeln (aus Ligroin) oder dunklere Prismen (aus Benzol). F: 171° (BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2858 Anm.). Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (S., O.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Aceton 2.3.5.2′.4′.6′-Hexabrom-4-oxy-diphenylamin (S., O.; vgl. B., C., O.).

Tetrabromchinon-mono-[2.4.6-tribrom-anil] $C_{12}H_2ONBr_7 = C_6H_2Br_3 \cdot N:C_6Br_4:O$. *B.* Bei der Oxydation von 2.3.5.6.2′.4′.6′-Heptabrom-4-oxy-diphenylamin mit überschüssigem CrO_3 in Eisessig (SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 325). — Braune, im reflektierten Licht schwarz erscheinende Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Chloroform, Aceton, Benzol mit violetter Farbe. — Wird bei der Hydrolyse durch konz. Schwefelsäure in Bromanil (Bd. VII, S. 642) und 2.4.6-Tribrom-anilin gespalten.

Ameisensäure-[2.4.6-tribrom-anilid], 2.4.6-Tribrom-formanilid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch 20—30-stdg. Kochen von 2.4.6-Tribrom-anilin mit 90%iger Ameisensäure (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *B.* **32**, 3637). Durch Erhitzen von N.2.4-Tribrom-formanilid (S. 658) (CH., O., *B.* **32**, 3580). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221,5°.

N.N′-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-formamidin $C_{13}H_6N_2Br_6 = C_6H_2Br_3 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus Orthoameisensäureäthylester und 2.4.6-Tribrom-anilin bezw. dessen salzsaurem Salz (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 430). — Nadeln. F: 78°.

Essigsäure-[2.4.6-tribrom-anilid], 2.4.6-Tribrom-acetanilid $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetanilid durch Bromierung (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3578; CH., O., HURTLEY, *B.* **32**, 3638). Aus 2.4.6-Tribrom-anilin und Acetylchlorid beim Erhitzen (REMMERS, *B.* **7**, 349) in Eisessiglösung (BENTLEY, *Am.* **20**, 474). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 2.4.6-Tribrom-anilin in Eisessig bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 bei Zimmertemperatur (A. E. SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1243). Durch Erhitzen von N.2.4-Tribrom-acetanilid (S. 658) mit Wasser auf dem Wasserbad oder besser im geschlossenen Rohr auf 100° (CH., O., *B.* **32**, 3578; CH., O., H., *B.* **32**, 3638). Bei starkem Erhitzen von N.2.4.6-Tetrabrom-acetanilid, neben anderen Produkten (CH., O., *B.* **32**, 3579). — Nadeln oder Rhomboeder (aus Alkohol).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BRADFIELD, COOPER, ORTON, *Soc.* **1927**, 2858 Anm.

F: 232° (REMMERS). — Läßt sich in Eisessig mit Chlorkalk in N-Chlor-2.4.6-tribrom-acetanilid überführen (CH., O., *Soc.* **79**, 822). Über die Bildung von N-Chlor-2.4.6-tribrom-acetanilid bei der Einw. von Chlor auf 2.4.6-Tribrom-acetanilid und verd. Essigsäure vgl. ORTON, JONES, *Soc.* **95**, 1458. Bei vorsichtiger Nitrierung mit rauchender Salpetersäure entsteht 2.4.6-Tribrom-3-nitro-acetanilid (ORTON, *Soc.* **81**, 502). Zur Einw. von kochender Salpetersäure vgl. BENTLEY, *Am.* **20**, 475. — $(C_8H_5ONBr_3)_2Hg$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **16**, 547).

Essigsäure-[N-methyl-2.4.6-tribrom-anilid], N-Methyl-2.4.6-tribrom-acetanilid $C_9H_8ONBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von N-Methyl-2.4.6-tribrom-anilin mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid (FRIES, *A.* **346**, 176). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 101°.

N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-anilin, N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-anilin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (REMMERS, *B.* **7**, 350) auf 180° im Druckrohr (ULFFERS, v. JANSON, *B.* **27**, 99). Aus 2.4.6-Tribrom-anilin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas H_2SO_4 auf dem Wasserbade (A. E. SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1250). — Nadeln oder Rhomboeder (aus Alkohol). F: 123° (R.), 127—128° (U., v. J.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (R.).

Propionsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_9H_8ONBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man suspendiert 2.4.6-Tribrom-anilin in Chloroform, versetzt mit der berechneten Menge Propionylchlorid, fügt die äquivalente Menge Pyridin hinzu und erwärmt (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 819). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{13}H_8ONBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-anilin und Benzoylchlorid (BORRELLI, *G.* **17**, 527). Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von N-Brom-[benzoesäure-(2.4-dibrom-anilid)] (S. 658) im geschlossenen Rohre auf 100° (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3581). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (B.; CH., O.). — Löst sich in Salpetersäure (D: 1,51) unter Bildung zweier isomerer Dinitroderivate $C_{13}H_6O_5N_3Br_3$, die bei 272—273° und bei 227° schmelzen (B.).

Malonsäure-bis-[2.4.6-tribrom-anilid], N.N'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-malonamid, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-malonanilid $C_{15}H_8O_2N_2Br_6 = (C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. Eine Verbindung, die so aufgefaßt wurde, ist als Dibrommalonsäure-bis-[2.4-dibrom-anilid] (S. 657) erkannt (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119** [1921], 363, 374). Über das wirkliche Malonsäure-bis-[2.4.6-tribrom-anilid] vgl. CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97** [1910], 344.

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-harnstoff $C_7H_5ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine siedende Lösung von S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 407) in verd. Bromwasserstoffsäure (BERTRAM, *B.* **25**, 61). — Schmilzt oberhalb 270°.

N.N'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-harnstoff, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-carbanilid $C_{13}H_6ON_2Br_6 = (C_6H_2Br_3\cdot NH)_2CO$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Bis-[2.4-dibrom-phenyl]-harnstoff mit wenig Eisessig und den berechneten Mengen Brom und Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 130—135°, neben viel Zersetzungsprodukten (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **34**, 1081). — Nadeln (aus viel Nitrobenzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 320° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich. — Wird von alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 145—150° in Harnstoff und 2.4.6-Tribrom-anilin gespalten.

β-[ω-(2.4.6-Tribrom-phenyl)-ureido]-propionsäure $C_{10}H_9O_3N_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure in überschüssigem Alkali, fügt 3 Mol.-Gew. KOBr zu und fällt mit Salzsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 66). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 219—220° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, Äther und Benzol. — Wird von Natriumamalgam in β-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure zurückverwandelt.

Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-urethan $C_{15}H_9O_2NBr_6 = (C_6H_2Br_3)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Diphenylurethan (S. 427) (HAGER, *B.* **18**, 2577). — Hellgrünlichbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 184°. Fast unlöslich in Alkohol.

2.4.6-Tribrom-anilinoessigsäure, N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-glycin $C_8H_6O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Phenyl-glycin und Bromwasser (SCHWEBEL, *B.* **11**, 1131). — Nadeln (aus Eisessig oder aus Alkohol). Schmilzt bei 200° nach vorherigem Sintern (REISSERT, *B.* **37**, 833). Unlöslich in Wasser und verd. Säuren (SCH.). — Salze: REISSERT. Ammoniumsalz. Nädelchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in überschüssigem Ammoniak. — Natriumsalz. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkalien.

$\alpha.\alpha'$-Bis-[2.4.6-tribrom-anilino]-bernsteinsäure (?) $C_{16}H_{10}O_4N_2Br_6 = [C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)—]_2$ (?). *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von 6 Mol.-Gew. Brom auf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. $\alpha.\alpha'$-Dianilino-bernsteinsäure-diäthylester (S. 561) in $CHCl_3$;

man verseift den Ester durch alkoh. Kali (GORODETZKY, HELL, *B.* **21**, 1799). — Weißer Niederschlag. Schmilzt gegen 230° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den anderen Lösungsmitteln. — $Na_2C_{16}H_8O_4N_2Br_6$. Nadeln (aus Wasser). 0,53 Tle. lösen sich in 100 Tln. Wasser von 20°. — $K_2C_{16}H_8O_4N_2Br_6$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_{16}H_8O_4N_2Br_6$. Flockiger Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{18}O_4N_2Br_6 = [C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)-]_2$(?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol), strahlige Büschel (aus Petroläther). Schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei 103—104°, aus Petroläther krystallisiert, bei 98—99°; leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und heißem Petroläther, schwer in kaltem Alkohol (G., H., *B.* **21**, 1799).

N-Chlor-2.4.6-tribrom-acetanilid $C_8H_5ONClBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. Stark lichtbrechende Krystalle. F: 109—110° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 822).

N-Chlor-[propionsäure-(2.4.6-tribrom-anilid)] $C_9H_7ONClBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäure-[2.4.6-tribrom-anilid], gelöst in Chloroform, durch Behandlung mit n/2-Kaliumhypochloritlösung bei Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, *Soc.* **61**, 817, 820). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 75°.

N-Chlor-[benzoesäure-(2.4.6-tribrom-anilid)] $C_{13}H_7ONClBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-anilid] in Eisessig bei Einw. von überschüssiger Chlorkalklösung (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **85**, 181). — Farbloses Platten (aus Petroläther). F: 115°.

N.2.4.6-Tetrabrom-formanilid $C_7H_3ONBr_4 = C_6H_2Br_3\cdot NBr\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von HOBr auf 2.4.6-Tribrom-formanilid (S. 665) in Gegenwart von $KHCO_3$ (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3580). — Gelbe Prismen. F: 90°. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von 2.4.6-Tribrom-formanilid und anderen Produkten.

N.2.4.6-Tetrabrom-acetanilid $C_8H_5ONBr_4 = C_6H_2Br_3\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HOBr auf 2.4.6-Tribrom-acetanilid in Gegenwart von $KHCO_3$ (CH., O., *B.* **32**, 3579). — Gelbe Prismen. F: 123°. — Wird durch Erwärmen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalien leicht hydrolysiert; zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Bildung von 2.4.6-Tribrom-acetanilid und anderen Produkten. Zerfällt in $CHCl_3$ oder Petroläther langsam unter Abspaltung von Acetylbromid.

N-Brom-[propionsäure-(2.4.6-tribrom-anilid)] $C_9H_7ONBr_4 = C_6H_2Br_3\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] und Kaliumhypobromit oder Brom in Gegenwart von Natriumacetat oder Borax (CHATTAWAY, *Soc.* **61**, 820). — Hellgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 82°. Leicht löslich in Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 190° unter Bromentwicklung und Bildung von Propionsäure-[2.4.6-tribrom-anilid].

N-Brom-[benzoesäure-(2.4.6-tribrom-anilid)] $C_{13}H_7ONBr_4 = C_6H_2Br_3\cdot NBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-anilid] (S. 666) und HOBr in Gegenwart von $KHCO_3$ (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3581). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 121°.

N-Thionyl-2.4.6-tribrom-anilin $C_6H_2ONBr_3S = C_6H_2Br_3\cdot N:SO$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-anilin in Benzol und Thionylchlorid (MICHAELIS, HUMME, *B.* **24**, 755). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 74—75° (M., H., *B.* **24**, 755; *A.* **274**, 221).

N-Nitroso-2.4.6-tribrom-acetanilid $C_8H_5O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-acetanilid in Eisessig beim Einleiten von salpetriger Säure (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 243). — Hellgelber Niederschlag. F: 93°. — Wird von Alkalien und alkal. β-Naphthollösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; reagiert mit letzterer erst beim Erwärmen langsam. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol oder Benzol (Stickstoffentwicklung) und spaltet sich beim Behandeln mit wäßr. Salzsäure in 2.4.6-Tribrom-acetanilid und salpetrige Säure.

N-Nitro-2.4.6-tribrom-anilin, 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin, 2.4.6-Tribrom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-2.4.6-tribrom-anilin, Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes von 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin (Syst. No. 2219), gelöst in Methylalkohol, mit Methyljodid (ORTON, *Soc.* **81**, 809). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 95,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in heißem Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. Leicht löslich in rauchender Salpetersäure ohne Färbung.

N-Chlor-N-nitro-2.4.6-tribrom-anilin $C_6H_2O_2N_2ClBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NCl\cdot NO_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin (Syst. No. 2219) durch Behandlung des Natriumsalzes mit Chlor (O., *Soc.* **61**, 967). — Prismen. Schmilzt bei 61° zu einer roten Flüssigkeit.

Phosphorsäure-dichlorid-[2.4.6-tribrom-anilid], „Tribromanilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_3ONCl_2Br_3P = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin und $POCl_3$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 236). — Weiße Nadeln. F: 148°.

3.4.5-Tribrom-anilin $C_6H_4NBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3.4.5-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) (KÖRNER, *G.* **4**, 409; *J.* **1875**, 311). — Nadeln. F: 118° bis 119° (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 179). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (J., G.). — Durch Behandeln mit Äthylnitrit in der Wärme unter einem Druck von 60 cm Quecksilber wird die NH_2-Gruppe entfernt und 1.2.3-Tribrom-benzol gebildet (KÖRNER, *G.* **4**, 408; *J.* **1875**, 311; KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15** II, 581; vgl. J., G.). — Salze: J., G. — $C_6H_4NBr_3 + HCl$. Weiße Nadeln. Schwer löslich in Benzol. Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert. — $C_6H_4NBr_3 + HBr$. Etwas weniger beständig als das Hydrochlorid. — $2C_6H_4NBr_3 + H_2SO_4$. Weiße Tafeln. Ohne Zersetzung in heißem Wasser löslich bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure.

Essigsäure-[3.4.5-tribrom-anilid], 3.4.5-Tribrom-acetanilid $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-anilin und Essigsäureanhydrid (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 183). Aus 3.5-Dibrom-acetanilid in konz. Essigsäure durch Brom in Essigsäure bei 60° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15** II, 580). — Nadeln (aus Äther). F: 253—254° (J., G.), 255—256° (K., C.). Löslich in heißem, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (J., G.). — Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,54) in konz. Schwefelsäure entsteht 3.4.5-Tribrom-2-nitro-acetanilid (K., C.).

3.4.5 - Tribrom - carbanilsäure - äthylester, [3.4.5 - Tribrom - phenyl] - urethan $C_9H_8O_2NBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g 3.4.5-Tribrom-anilin in Benzol und 8 g Chlorameisensäureäthylester 5 Stdn. am Rückflußkühler (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 182). — Weiße Tafeln (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

3-Chlor-2.4.6-tribrom-anilin $C_6H_3NClBr_3 = C_6HClBr_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Versetzen von 3-Chlor-anilin, gelöst in verd. Salzsäure, mit Bromwasser (LANGER, *A.* **215**, 112). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123,5°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Ligroin.

3.5 - Dichlor - 2.4.6 - tribrom - anilin $C_6H_2NCl_2Br_3 = C_6Cl_2Br_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von 3.5-Dichlor-anilin mit Bromwasser (LANGER, *A.* **215**, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem.

2.3.4.5-Tetrabrom-anilin $C_6H_3NBr_4 = C_6HBr_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetrabrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 252) durch Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 55). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

2.3.4.6-Tetrabrom-anilin $C_6H_3NBr_4 = C_6HBr_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Brom-anilin, gelöst in Salzsäure, mit Bromdampf (KÖRNER, *G.* **4**, 328; *J.* **1875**, 343) oder mit Bromwasser (WURSTER, NOELTING, *B.* **7**, 1564). Aus salzsaurem 2.5-Dibrom-anilin mit überschüssigem Brom (K.). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom und $FeBr_3$ auf 120°, neben 3-Brom-1-nitro-benzol (SCHEUFELEN, *A.* **231**, 160). Man erhitzt das Natriumsalz der 4.6.4′.6′-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3′) (Syst. No. 2152) mit 45%iger Bromwasserstoffsäure auf 180° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 57). — *Darst.* Aus 3-Brom-anilin in Eisessig mit 3 Mol.-Gew. Brom (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 50). — Nadeln. F: 115° (C., WA.; Z., KU.), 115,3° (Kö.), 116—117° (WU., N.). Leicht löslich (Z., KU.).

Tetrabromchinon-mono-[2.3.4.6-tetrabrom-anil] $C_{12}HONBr_8 = C_6HBr_4\cdot N:C_6Br_4:O$. *B.* Bei der Oxydation von 2.3.5.6.2′.3′.4′.6′-Oktabrom-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) mit überschüssigem CrO_3 in Eisessig (SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 326). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 183°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Aceton. — Konz. Schwefelsäure spaltet in Bromanil (Bd. VII, S. 642) und 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin.

Essigsäure-[2.3.4.6-tetrabrom-anilid], 2.3.4.6-Tetrabrom-acetanilid $C_8H_5ONBr_4 = C_6HBr_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid und Natriumacetat (ORTON, *Soc.* **81**, 499). — Nadeln (aus Benzol). F: 228—229°. Ziemlich löslich in Alkohol und Essigsäure.

N.N-Diacetyl-2.3.4.6-tetrabrom-anilin, N-[2.3.4.6-Tetrabrom-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_7O_2NBr_4 = C_6HBr_4\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin und Essigsäureanhydrid bei mehrstündigem Kochen (ORTON, *Soc.* **61**, 499). — Vierseitige Prismen (aus Petroläther). F: 164°. Sehr leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

N-Thionyl-2.3.4.6-tetrabrom-anilin $C_6HONBr_4S = C_6HBr_4 \cdot N:SO$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin in Benzol und Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 222). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 78°.

N-Nitro-2.3.4.6-tetrabrom-anilin, 2.3.4.6-Tetrabrom-phenylnitramin, 2.3.4.6-Tetrabrom-diazobenzolsäure $C_6H_2O_2N_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Chlor-N-nitro-2.3.4.6-tetrabrom-anilin $C_6HO_2N_2ClBr_4 = C_6HBr_4 \cdot NCl \cdot NO_2$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-phenylnitramin beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Natriumsalzes (ORTON, *Soc.* **81**, 968). — Weiße Prismen. F: 61—62° (Zers.).

2.3.5.6-Tetrabrom-anilin $C_6H_3NBr_4 = C_6HBr_4 \cdot NH_2$. *B.* Man trägt allmählich $SnCl_2$ in die Lösung von 2.3.5.6-Tetrabrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 252) in Alkohol und überschüssiger konz. Salzsäure ein und erwärmt dann 6 Stdn. auf dem Wasserbad (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (C.). Kann in konz. Salzsäure diazotiert werden (C., WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 62).

Oktabrom-diphenylamin $C_{12}H_3NBr_8 = (C_6HBr_4)_2NH$ (?). *B.* Diphenylamin wird zunächst in der Kälte mit Brom behandelt und dann mit Brom und Jod auf 240—250° im Druckrohr erhitzt (GESSNER, *B.* **9**, 1511). — Prismen (aus Chloroform). F: 302—305°. Nicht sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$.

Pentabrom-anilin $C_6H_2NBr_5 = C_6Br_5 \cdot NH_2$. *B.* Durch Eintragen von mit überschüssigem Eisenpulver verriebenem Pentabromnitrobenzol (Bd. V, S. 252) in 100 Tle. heißen Eisessig (JACOBSON, LÖB, *B.* **33**, 705). Beim Bromieren von 3.5-Dibrom-anilin in Salzsäure (KÖRNER, *G.* **4**, 368; *J.* **1875**, 344) oder in Eisessig (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 520). — Nadeln (aus 1 Vol. Alkohol + 2 Vol. Toluol). Sintert bei 254°, schmilzt bei 261—262° (korr.) unter geringer Dunkelfärbung (J., L., *B.* **33**, 703 Anm.). — Gibt in starker Schwefelsäure mit $NaNO_2$ bei Siedetemperatur Pentabrombenzoldiazoniumnitrat (JACOBSON, *A.* **367**, 345; vgl. auch H., S., *B.* **33**, 506, 520).

Dekabrom-diphenylamin $C_{12}HNBr_{10} = (C_6Br_5)_2NH$ (?). *B.* Bei Einw. von Brom auf Diphenylamin, zuletzt unter Zusatz von Jod, im Druckrohr bei 350° (GESSNER, *B.* **9**, 1511). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt nicht bei 310°. Unlöslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in siedendem Benzol.

d) Jod-Derivate.

2-Jod-anilin, o-Jod-anilin $C_6H_6NI = C_6H_4I \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Jod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 252) bei 8—10-stdg. Digerieren mit Ferrosulfat und verd. Ammoniak auf dem Wasserbade (KÖRNER, WENDER, *G.* **17**, 487) oder beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig bis zur Entfärbung der Lösung (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 374). — *Darst.* Man diazotiert 2-Nitro-anilin (S. 687) in Gegenwart von viel überschüssiger H_2SO_4 und gießt in eine Lösung von Jod in Jodkaliumlösung; das entstandene 2-Jod-1-nitro-benzol reduziert man mit $SnCl_2$ und HCl in alkoh. Lösung unterhalb 35° (BAEYER, *B.* **38**, 2760). — Nadeln. F: 56,5° (K., WE.; BUSCH, WO.), 60—61° (BAE.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln; riecht unangenehm (K., WE.). — Gibt bei der Behandlung mit Jod 2.4-Dijod-anilin (K., WE.). — $C_6H_6NI + HCl + H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser an der Luft; löslich in Alkohol und Äther (K., WE.). — $3C_6H_6NI + 2H_2SO_4$. Nadeln oder Platten (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Äther (K., WE.).

N.N-Dimethyl-2-jod-anilin $C_8H_{10}NI = C_6H_4I \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Methylierung von 2-Jod-anilin mit Dimethylsulfat (BAEYER, *B.* **38**, 2761; *A.* **354**, 197). — Öl. Kp_{11}: 116°.

Essigsäure-[2-jod-anilid], 2-Jod-acetanilid $C_8H_8ONI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen 2-Jod-anilin mit Essigsäureanhydrid zum gelinden Sieden (KÖRNER, WENDER, *G.* **17**, 490). Beim Kochen von [2-Jod-phenyl]-harnstoff mit Essigsäureanhydrid (DOHT, *M.* **25**, 956). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (SANSONI, *Z. Kr.* **18**, 102). F: 109—110° (D.), 109,5—110° (K., W.). Sublimiert leicht; 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 11,5° 13,92 Tle.; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in heißem Wasser (K., W.).

[2-Jod-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Kaliumcyanat in 2-Jod-anilin, gelöst in Eisessig (DOHT, *M.* **25**, 956). — Nadeln (aus

Wasser). F: 197—198°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Jod-acetanilid. Gibt mit Acetylchlorid in Pyridin N-[2-Jod-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff. Bei der Einw. von siedendem Anilin werden 2-Jod-anilin, Ammoniak und N.N'-Diphenyl-harnstoff gebildet.

N-[2-Jod-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_9H_9O_2N_2I = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf [2-Jod-phenyl]-harnstoff in Pyridin (DOHT, *M.* **25**, 961). — Prismen (aus Wasser). F: 182°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther.

3-Jod-anilin, m-Jod-anilin $C_6H_6NI = C_6H_4I\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Jod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 253) mit Schwefelammonium (GRIESS, *Z.* **1866**, 218; *J.* **1866**, 458) oder mit Ferrosulfat und Ammoniak auf dem Wasserbade (KÖRNER, WENDER, *G.* **17**, 489). — *Darst.* Man diazotiert 3-Nitro-anilin in schwefelsaurer Lösung, gießt in Jod-Jodkaliumlösung und reduziert das entstandene 3-Jod-1-nitro-benzol mit $SnCl_2$ + HCl in Alkohol unterhalb 35° (BAEYER, *B.* **36**, 2761). — Blättchen oder Nadeln. F: 25° (G.), 27° (K., WE.), 33° (WILLGERODT, WIKANDER, *B.* **40**, 4068).

N.N-Dimethyl-3-jod-anilin $C_8H_{10}NI = C_6H_4I\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man methyliert 3-Jod-anilin mit $3^1/_2$ Mol.-Gew. Dimethylsulfat bis zum quartären Salz, fällt dann mit NaI und destilliert das quartäre Jodid im Vakuum (BAEYER, *B.* **36**, 2762). — Krystalle. F: 38—39°. Kp_{12}: 142—143°.

Essigsäure-[3-jod-anilid], 3-Jod-acetanilid $C_8H_8ONI = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen 3-Jod-anilin mit Essigsäureanhydrid zum gelinden Sieden (KÖRNER, WENDER, *G.* **17**, 490). Beim Kochen von [3-Jod-phenyl]-harnstoff mit Essigsäureanhydrid (DOHT, *M.* **25**, 958). — Nadeln (aus Alkohol oder CS_2). Rhombisch (SANSONI, *Z. Kr.* **20**, 592). F: 119,5° (K., W.; D.). Sublimierbar; löst sich in Wasser und Alkohol leichter als 2-Jod-acetanilid; 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 20,5° 43,3 Tle. (K., W.).

Essigsäure-[3-jodoso-anilid], 3-Jodoso-acetanilid $C_8H_8O_2NI = C_6H_4(IO)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 3-Acetamino-phenyljodidchlorid (s. u.) mit Sodalösung (WILLGERODT, WIKANDER, *B.* **40**, 4069). — Weißes Pulver. Zersetzt sich bei 72°. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — **Salzsaures Salz, 3-Acetamino-phenyljodidchlorid** $C_8H_8ON\cdot ICl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die gekühlte Lösung von 3-Jod-acetanilid in Eisessig (WILL., WIK.). Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 66°. Gibt beim Behandeln mit Sodalösung 3-Jodoso-acetanilid.

[3-Jod-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2I = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 3-Jod-anilin in Eisessig mit Kaliumcyanat (DOHT, *M.* **25**, 957). — Tafeln (aus Wasser). F: 174°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — Gibt mit Acetylchlorid in Pyridin N-[3-Jod-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff, mit Essigsäureanhydrid 3-Jod-acetanilid, mit siedendem Anilin 3-Jod-anilin, Ammoniak und N.N'-Diphenyl-harnstoff.

N-[3-Jod-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_9H_9O_2N_2I = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von [3-Jod-phenyl]-harnstoff in Pyridin mit Acetylchlorid (DOHT, *M.* **25**, 961). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser und Benzol, kaum in Äther.

p-Toluolsulfonsäure-[3-jod-anilid] $C_{13}H_{12}O_2NIS = C_6H_4I\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Jod-anilin mit p-Toluolsulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 103) und Natronlauge auf dem Wasserbade (ULLMANN, GILLI, *A.* **332**, 60). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-3-jod-anilid] $C_{14}H_{14}O_2NIS = C_6H_4I\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-[3-jod-anilid] mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (U., G., *A.* **332**, 61). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupfer auf 212—230° 3.3'-Bis-[(p-toluolsulfonyl)-methylamino]-diphenyl.

4-Jod-anilin, p-Jod-anilin $C_6H_6NI = C_6H_4I\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Jod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 253) mit Schwefelammonium (GRIESS, *Z.* **1866**, 218; *J.* **1866**, 458; KEKULÉ, *Z.* **1866**, 687) oder mit Ferrosulfat und Ammoniak auf dem Wasserbade (KÖRNER, WENDER, *G.* **17**, 489). Bei der Einw. der $1^1/_2$-fachen Menge Jod auf Anilin (A. W. HOFMANN, *A.* **67**, 65). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Jodcyan mit etwas weniger als 2 Mol.-Gew. Anilin und absol. Alkohol im Einschmelzrohr auf Dampfbadtemperatur (SCHENCK, *Ar.* **247**, 501). Beim Kochen von 4-Jod-acetanilid (S. 671) mit konz. Salzsäure (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 108). Bei der Einw. von Jod auf die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 4-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 457). Neben 2.4-Dijod-

anilin beim Behandeln des amorphen p-Aminophenylquecksilberchlorids $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgCl)_x$ (Syst. No. 2355) mit alkoh. Jodlösung (RUDOLPH, *B.* 11, 78). — *Darst.* Aus 4-Nitro-anilin analog der Darstellung von 2-Jod-anilin, S. 669 (BAEYER, *B.* 38, 2762). — Nadeln (aus Wasser). F: 63° (Kö., WE.), 64° (SCHENCK; RU.), 67—68° (BAE.). Mit Wasserdampf flüchtig; wenig löslich in Wasser (A. W. HOF., *A.* 67, 69, 70). — 4-Jod-anilin liefert mit Chlor 2.4.6-Trichlor-anilin und 2.4.6-Trichlor-phenol; mit Brom entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin (A. W. HOF., *A.* 67, 75). Beim Erhitzen mit Äthyljodid entstehen Äthylanilin und Diäthylanilin neben freiem Jod (A. W. HOF., *J.* 1864, 421). — $C_6H_6NI + HCl$. Blätter oder Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (A. W. HOF., *A.* 67, 71). — $2C_6H_6NI + H_2SO_4$. Schuppen. Löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (A. W. HOF., *A.* 67, 72). — $C_6H_6NI + H_3PO_4$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* 25, 245). — Oxalat $2C_6H_6NI + C_2H_2O_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (A. W. HOF., *A.* 67, 73). — $2C_6H_6NI + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (A. W. HOF., *A.* 67, 74).

Phenyl-[4-amino-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{12}H_{12}ONI = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot I(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch 1-stdg. Kochen von 1 g Phenyl-[4-acetamino-phenyl]-jodoniumchlorid (S. 672) mit 10 ccm 10%iger alkoh. Salzsäure (WILLGERODT, NÄGELI, *B.* 40, 4075). — Chlorid. Krystalle. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{12}H_{11}NI \cdot Br$. Säulen. F: 182,5°. — $C_{12}H_{11}NI \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 164°. — $(C_{12}H_{11}NI)_2Cr_2O_7$. Bräunliche Flocken. Beginnt bei ca. 130° sich unter Schwarzfärbung zu zersetzen und schmilzt bei 143° unter starkem Aufblähen. — $2C_{12}H_{11}NI \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. — $C_{12}H_{11}NI \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Nädelchen. Schmilzt bei 194° unter Zersetzung.

N.N-Dimethyl-4-jod-anilin $C_8H_{10}NI = C_6H_4I \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von Dimethylanilin in CS_2 (WEBER, *B.* 10, 765) oder Eisessig (BAEYER, *B.* 38, 2762). Aus Dimethylanilin und Jodcyan (MERZ, WEITH, *B.* 10, 757). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf die Verbindung $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + HCl + ICl$ (S. 153) (SAMTLEBEN, *B.* 31, 1143). — Blätter (aus Alkohol). F: 79° (WEBER; MERZ, WEITH; SA.), 82° (BAE.). — $2C_8H_{10}NI + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (MERZ, WEITH).

Trimethyl-[4-jod-phenyl]-ammoniumjodid $C_9H_{13}NI_2 = C_6H_4I \cdot N(CH_3)_3 \cdot I$. *B.* Neben N-Methyl-4-jod-anilinoessigsäure-nitril (S. 673) beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-4-jod-anilin mit Jodacetonitril auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* 41, 2140). — Weiße Krystalle (aus Wasser). F: 212°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

N.N-Diäthyl-4-jod-anilin $C_{10}H_{14}NI = C_6H_4I \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man gibt zu Diäthylanilin in Salzsäure bei 0° Chlorjodsalzsäure und läßt auf das Reaktionsprodukt wäßr. Ammoniak oder verd. Natronlauge einwirken (SAMTLEBEN, *B.* 31, 1144). — Prismen (aus Alkohol). F: 32°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-jod-anilin] $C_{14}H_{11}N_2Cl_3I_2 = (C_6H_4I \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1,5 g 4-Jod-anilin und 0,6 g Chloral in 35 ccm Benzol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* 31, 941). — Stahlgraue Nadeln. F: 123°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig; schwerer in verd. Äther und Petroläther.

Verbindung aus 4-Jod-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_3N_2I_2S = C_6H_4I \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_4I \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* 37, 4076). *B.* Aus N-Thionyl-4-jod-anilin, 4-Jod-anilin und Benzaldehyd in alkoh. Lösung (MICHAELIS, *A.* 274, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122° (M.).

Ameisensäure-[4-jod-anilid], 4-Jod-formanilid $C_7H_6ONI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von N-Jod-formanilid (S. 564) auf 115° oder beim Erhitzen desselben mit Ameisensäure (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* 12, 500). Beim Kochen von 4-Jod-anilin mit Ameisensäure (C., K.). — Nadeln (aus Wasser). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem.

Essigsäure-[4-jod-anilid], 4-Jod-acetanilid $C_8H_8ONI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Acetanilid mit 1 Mol.-Gew. Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 108). Beim Behandeln von 4-Jod-anilin mit Essigsäureanhydrid (KÖRNER, WENDER, *G.* 17, 490). Beim Kochen von [4-Jod-phenyl]-harnstoff mit Essigsäureanhydrid (DOHT, *M.* 25, 947). — Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin prismatisch (HLAWATSCH, *M.* 25, 949; SANSONI, *Z. Kr.* 18, 102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 229). Bildet mit 4-Brom-acetanilid Mischkrystalle (GOSSNER, *Z. Kr.* 44, 464). F: 181° (D.), 181,5° (M., N.), 183° (K., W.). Sublimiert schwer (K., W.). D^{15-20}: 1,989 (Go.). 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 20,5° 6,4 Tle. (K., W.). Sehr leicht löslich in Eisessig, wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (M., N.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 4-Jod-anilin (M., N.).

Essigsäure-[4-jodoso-anilid], 4-Jodoso-acetanilid $C_8H_8O_2NI = C_6H_4(IO)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ und Salze vom Typus $C_6H_4(IAc_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4[I(OH)\cdot Ac]\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz, 4-Acetamino-phenyljodidchlorid (s. u.), entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Jod-acetanilid in Chloroform (WERNER, *Soc.* **89**, 1633; WILLGERODT, NÄGELI, *B.* **40**, 4070) oder Eisessig (WI., N.); durch Behandeln des Salzes mit Natronlauge (WE.) oder mit Sodalösung unter Kühlung (WI., N.) erhält man 4-Jodoso-acetanilid. — Jodoformartig riechendes (WE.), gelblichweißes Pulver. — Zersetzt sich bei 114°; unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform (WI., N.). — Salzsaures Salz, 4-Acetamino-phenyljodidchlorid $C_8H_8ON\cdot ICl_2$. Gelbe Nadeln. F: 110° (Zers.) (WI., N.). Liefert bei langsamem Erhitzen auf 105° 2-Chlor-4-jod-acetanilid (S. 674) (CALDWELL, WERNER, *Soc.* **91**, 246). — Chromsaures Salz $[C_8H_8ON\cdot I(OH)]_2CrO_4$. Gelber Niederschlag, der beim Trocknen braun wird; zersetzt sich zwischen 85—90° (WI., N.).

Essigsäure-[4-jodo-anilid], 4-Jodo-acetanilid $C_8H_8O_3NI = C_6H_4(IO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von verd. Natriumhypochloritlösung auf 4-Acetamino-phenyljodidchlorid bei Gegenwart von wenig Eisessig (WILLGERODT, NÄGELI, *B.* **40**, 4070). — Weiße Masse. Explodiert bei 163°. Löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther.

Phenyl-[4-acetamino-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{14}H_{14}O_2NI = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von Jodobenzol und 4-Jodoso-acetanilid mit frisch gefälltem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser (WILLGERODT, NÄGELI, *B.* **40**, 4071). Das Chlorid entsteht aus 4-Acetamino-phenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl in Gegenwart von Wasser (W., N.). — Die freie Base ist nur in wäßr. Lösung erhalten worden. — $C_{14}H_{13}ONI\cdot Cl$. Nadeln. F: 190°. — $C_{14}H_{13}ONI\cdot Br$. Nädelchen (aus Wasser). F: 183°. — $C_{14}H_{13}ONI\cdot I$. Schwachgelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 174°. — $C_{14}H_{13}ONI\cdot I + 2I$. *B.* Beim Lösen des Jodids in heißer alkoh. Jodlösung (W., N.). Rotbraune, grünlich schillernde Nadeln. Schmilzt bei 145° unter Entwicklung von Joddämpfen. — $(C_{14}H_{13}ONI)_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 60°. — $C_{14}H_{13}ONI\cdot NO_3$. Dunkelrote Rosetten. F: 180,5°. — $2C_{14}H_{13}ONI\cdot Cl + HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Beginnt bei 109° sich zu zersetzen. In Wasser unlöslich. — $2C_{14}H_{13}ONI\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. F: 166°.

[4-Acetamino-phenyl]-p-tolyl-jodoniumhydroxyd $C_{15}H_{16}O_2NI = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Jodo-toluol und 4-Jodoso-acetanilid mit frisch gefälltem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser (WILLGERODT, NÄGELI, *B.* **40**, 4073). — Die freie Base wurde nur in wäßr. Lösung erhalten. — $C_{15}H_{15}ONI\cdot Cl$. Krystalle (aus Wasser und Alkohol). F: 204,5°. — $C_{15}H_{15}ONI\cdot Br$. Säulen (aus Wasser). F: 185°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{15}ONI\cdot I$. Gelblichweiße Nädelchen (aus Wasser). F: 157°. Schwer löslich in Alkohol. — $(C_{15}H_{15}ONI)_2Cr_2O_7$. Dunkelgelber Niederschlag. Schmilzt beim langsamen Erhitzen bei 140° unter Zersetzung; explodiert bei raschem Erhitzen heftig. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $2C_{15}H_{15}ONI\cdot Cl + HgCl_2$. Mikrokrystallinisch. F: 145°. — $2C_{15}H_{15}ONI\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Beginnt bei 159° sich zu zersetzen, schmilzt bei 178° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Bis-[4-acetamino-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{16}H_{17}O_3N_2I = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2I\cdot OH$. *B.* Durch Zusammenreiben von 4-Jodoso-acetanilid und 4-Jodo-acetanilid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser (WILLGERODT, NÄGELI, *B.* **40**, 4072). — Die freie Base ist nur in Lösung erhalten worden. — $C_{16}H_{16}O_2N_2I\cdot Br$. Nädelchen (aus Wasser). F: 165°. — $C_{16}H_{16}O_2N_2I\cdot I$. Nädelchen (aus Wasser). F: 176,5°. — $(C_{16}H_{16}O_2N_2I)_2Cr_2O_7$. Dunkelgelber Niederschlag. Verpufft bei schnellem Erhitzen im Röhrchen. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 176°. — $2C_{16}H_{16}O_2N_2I\cdot Cl + HgCl_2$. Weißer Niederschlag. F: 162°. — $2C_{16}H_{16}O_2N_2I\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 162° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol.

Benzoesäure-[4-jod-anilid] $C_{13}H_{10}ONI = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzanilid durch Erhitzen mit Jodcyan (HÜBNER, *B.* **10**, 1718; vgl. CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105** [1914], 126). — Blättchen. F: 210° (H.), 222° (CH., CO.).

Zimtsäure-[4-jod-anilid] $C_{15}H_{12}ONI = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und Zimtsäurechlorid in verd. Kalilauge (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3**, 80, 81). — Krystalle (aus Alkohol). F: 204°. Schwer löslich in Alkohol.

Oxalsäure-mono-[4-jod-anilid], [4-Jod-phenyl]-oxamidsäure, 4-Jod-oxacilsäure $C_8H_6O_3NI = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei fünf Minuten langem Kochen von 5,24 g 4.4'-Dijod-oxanilid mit 100 ccm Alkohol und einer wäßr. Lösung von 5 g KOH (DYER, MIXTER, *Am.* **9**, 357). — Fäden. Schmilzt unter Zersetzung bei 197—200°. 1 Tl. löst sich bei 25° in 1385 Tln. Wasser; löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit heißer Kalilauge 4-Jod-anilin. — $KC_8H_5O_3NI$ (bei 100°). Tafeln.

Oxalsäure-bis-[4-jod-anilid], N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-oxamid, 4.4'-Dijod-oxanilid $C_{14}H_{10}O_2N_2I_2 = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Man versetzt die Lösung

von 10 g Oxanilid in 300 ccm kochendem Eisessig mit 24 g Jod und dann mit 25 ccm Salpetersäure (D: 1,40) (DYER, MIXTER, *Am.* **8**, 352). — Krystalle (aus Anilin). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Wenig löslich in kochendem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol oder Eisessig, reichlich löslich in kochendem Anilin.

4-Jod-carbanilsäure-äthylester, [4-Jod-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_2NI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von absol. Äthylalkohol auf 4-Jod-phenylisocyanat (s. u.) (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 956). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser.

[4-Jod-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von Phenylharnstoff, Kaliumjodat und Kaliumjodid in siedendem Wasser allmählich Salzsäure (D: 1,19) (DOHT, *M.* **25**, 944). Aus Phenylharnstoff und Jod in Alkohol bei Gegenwart von HgO (D., *M.* **27**, 217). Aus 4-Jod-anilin in Eisessig und Kaliumcyanat (D., *M.* **25**, 946). Durch Einw. verd. heißer Säuren auf 4-Jod-phenylcyanamid (s. u.) (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 174). — Rechtwinklige Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 244° (P.). Schmilzt zwischen 288° und 300° (D., *M.* **25**, 945). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Äther, Essigester und Benzol (D., *M.* **25**, 945). — Gibt in Pyridin mit Acetylchlorid N-[4-Jod-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff, mit Essigsäureanhydrid 4-Jod-acetanilid und Diacetamid (D., *M.* **25**, 947, 954, 958). Liefert beim Erwärmen mit Anilin 4-Jod-anilin, Ammoniak und N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., *M.* **25**, 962).

N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dijod-carbanilid $C_{13}H_{10}ON_2I_2 = (C_6H_4I \cdot NH)_2CO$. *B.* 2 Mol.-Gew. 4-Jod-anilin werden mit 1 Mol.-Gew. Phosgen in $20^0/_0$iger Toluollösung im geschlossenen Rohr auf 130—135° erhitzt (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 305). — Nadeln. Sublimiert bei 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in siedendem Eisessig (0,8 g in 1 l). — Bei der Einw. von siedender Salpetersäure oder von Königswasser wird kein Jod frei gemacht.

N-[4-Jod-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_9H_9O_2N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Jod-phenyl]-harnstoff in Pyridin mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (DOHT, *M.* **25**, 958). — Säulen oder Tafeln (aus $80^0/_0$igem Alkohol). F: 248°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser und Benzol, unlöslich in Äther.

N-Cyan-4-jod-anilin, 4-Jod-phenylcyanamid $C_7H_5N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus 4-Jod-anilin in Alkohol und Bromcyan in Gegenwart von $KHCO_3$ (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 173). — Nadeln (aus $60^0/_0$igem Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien.

N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{11}N_3I_2 = (C_6H_4I \cdot NH)_2C:NH$ bezw. $C_6H_4I \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine äther. Lösung von 4-Jod-anilin (A. W. HOFMANN, *A.* **67**, 152). — Krystalle (aus Alkohol). — $2C_{13}H_{11}N_3I_2 + 2HCl + PtCl_4$.

N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-thioharnstoff, 4.4'-Dijod-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2I_2S = (C_6H_4I \cdot NH)_2CS$. *B.* Bei 3-tägigem Kochen einer alkoh. Lösung von 4-Jod-anilin mit CS_2 (LOSANITSCH, *B.* **5**, 157). Aus 4-Jod-anilin und CS_2 in Gegenwart von $3^0/_0$iger Wasserstoffperoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4376). — Krystalle (aus Aceton). F: 173° (L.), 181° (v. BR., BE.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol (v. BR., BE.) und in Äther (L.).

4-Jod-phenylisocyanat, 4-Jod-phenylcarbonimid $C_7H_4ONI = C_6H_4I \cdot N:CO$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Phosgen, gelöst in Toluol, auf 4-Jod-anilin in Benzol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 956). — Leicht zersetzliche, angenehm riechende Krystalle. F: 45—46°.

N.N'.N''-Tris-[4-jod-phenyl]-guanidin $C_{19}H_{14}N_3I_3 = C_6H_4I \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4I)_2$. *B.* Neben 4-Jod-phenylsenföl bei der Einw. alkoh. Jodlösung auf N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-thioharnstoff (LOSANITSCH, *B.* **5**, 158). — Flockiger Niederschlag.

4-Jod-phenylisothiocyanat, 4-Jod-phenylsenföl $C_7H_4NIS = C_6H_4I \cdot N:CS$. *B.* Neben N.N'.N''-Tris-[4-jod-phenyl]-guanidin bei der Einw. alkoholischer Jodlösung auf N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-thioharnstoff (L., *B.* **5**, 158). — Krystalle. F: 65°.

N-Methyl-4-jod-anilinoessigsäure-nitril $C_9H_9N_2I = C_6H_4I \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Neben Trimethyl-[4-jod-phenyl]-ammoniumjodid (S. 671) beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-4-jod-anilin mit Jodacetonitril auf dem Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **41**, 2140). — Krystalle (aus Äther). F: 60°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, unlöslich in verd. Säuren und Alkali. Färbt sich an der Luft violett.

N-Chlor-4-jod-acetanilid $C_8H_7ONClI = C_6H_4I \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. eines Überschusses von unterchlorigsaurem Natrium auf 4-Jod-acetanilid in Eisessig unter Kühlung (WILLGERODT, HEUSNER, *B.* **40**, 4084). — Nadeln. Beginnt bei 115° sich zu zersetzen und schmilzt dann bei 127°. Sehr unbeständig.

N-Chlor-4-jodo-acetanilid $C_8H_7O_2NClI = C_6H_4(IO_2)\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. B. Durch Einw. von viel unterchlorigsaurem Natrium auf 4-Acetylamino-phenyljodidchlorid in Eisessig (WILLGERODT, HEUSNER, B. 40, 4083). — Explodiert bei 158°.

N-Thionyl-4-jod-anilin $C_6H_4ONIS = C_6H_4I\cdot N:SO$. B. Beim Erhitzen von 20 g 4-Jod-anilin mit 14 g Thionylchlorid und 50 ccm Benzol (MICHAELIS, *A.* 274, 223). — Gelbbraune Tafeln (aus Benzol). F: 54°. — Wird von heißem Wasser rasch unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt.

x.x'-Dijod-diphenylamin $C_{12}H_9NI_2 = (C_6H_4I)_2NH$. B. Durch 2-stdg. Kochen von 50 g Diphenylamin, 200 g Quecksilberoxyd, 250 g Jod in 2 l Alkohol und Vermischen der heiß filtrierten Lösung mit einer Lösung von 200 g Kaliumjodid in 2 l Wasser (CLASSEN, D. R. P. 81928; *Frdl.* 4, 1095). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 129°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Acetylderivat $C_{14}H_{11}ONI_2 = (C_6H_4I)_2N\cdot CO\cdot CH_3$. B. Beim Kochen von x.x'-Dijod-diphenylamin in Benzol mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflußkühler (CLASSEN, D. R. P. 81928; *Frdl.* 4, 1096). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich.

Benzoylderivat $C_{19}H_{13}ONI_2 = (C_6H_4I)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (CLASSEN, D. R. P. 81928; *Frdl.* 4, 1096). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich.

N-Nitroso-derivat, Bis-[x-jod-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_8ON_2I_2 = (C_6H_4I)_2N\cdot NO$. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit, gelöst in Wasser, auf eine eisgekühlte Lösung von x.x'-Dijod-diphenylamin in absol. Alkohol und rauchender Salzsäure (CLASSEN, D. R. P. 81928; *Frdl.* 4, 1095). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2-Chlor-4-jod-anilin [1]) $C_6H_5NClI = C_6H_3ClI\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-jod-acetanilid mit methylalkoholischem Kali im geschlossenen Rohr auf 130° (CALDWELL, WERNER, *Soc.* 91, 246). — Prismen (aus Alkohol). F: 73°. — $C_6H_5NClI + HCl$. — **Pikrat** $C_6H_5NClI + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 132°.

Essigsäure-[2-chlor-4-jod-anilid], 2-Chlor-4-jod-acetanilid $C_8H_7ONClI = C_6H_3ClI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. B. Bei langsamem Erhitzen von 4-Acetamino-phenyljodidchlorid (S. 672) auf 105° (C., W., *Soc.* 91, 246). — Nadeln oder vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 144°. — Bildet mit Chlor in Chloroform 3-Chlor-4-acetamino-phenyljodidchlorid (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali im geschlossenen Rohr auf 130° 2-Chlor-4-jod-anilin.

3-Chlor-4-acetamino-phenyljodidchlorid $C_8H_7ONCl_3I = C_6H_3Cl(ICl_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine kalt gesättigte Lösung von 2-Chlor-4-jod-acetanilid in Chloroform (C., W., *Soc.* 91, 247). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 131° unter Entwicklung von Chlor und HCl.

N-Phenyl-N'-[2-chlor-4-jod-phenyl]-thioharnstoff, 2-Chlor-4-jod-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2ClIS = C_6H_3ClI\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 2-Chlor-4-jod-anilin im Alkohol mit Phenylsenföl (C., W., *Soc.* 91, 246). — Nadeln. F: 159°.

4-Brom-3-jod-anilin $C_6H_5NBrI = C_6H_3BrI\cdot NH_2$. B. Neben 4.6-Dibrom-3-jod-anilin und 2.4.6-Tribrom-3-jod-anilin durch Bromierung von 3-Jod-anilin in Eisessig (WHEELER, VALENTINE, *Am.* 22, 278). Aus 6-Brom-3-nitro-anilin durch Diazotierung, Behandlung der Diazoverbindung mit KI und Reduktion des entstandenen 4-Brom-3-jod-1-nitro-benzols (WH., V.). — Tafeln. F: 77°. — $C_6H_5NBrI + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 210°. — $2C_6H_5NBrI + H_2SO_4$. Tafeln. — **Pikrat** $C_6H_5NBrI + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 158—159°.

Essigsäure-[4-brom-3-jod-anilid], 4-Brom-3-jod-acetanilid $C_8H_7ONBrI = C_6H_3BrI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. B. Beim Acetylieren von 4-Brom-3-jod-anilin (WH., V., *Am.* 22, 278). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°.

4.6-Dibrom-3-jod-anilin $C_6H_4NBr_2I = C_6H_2Br_2I\cdot NH_2$. B. Neben 4-Brom-3-jod-anilin und 2.4.6-Tribrom-3-jod-anilin durch Bromierung von 3-Jod-anilin in Eisessig (WH., V., *Am.* 22, 278, 279). — Prismen (aus Alkohol). F: 81°. Unlöslich in Wasser.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* 40, 933.

2.4.6-Tribrom-3-jod-anilin $C_6H_3NBr_3I = C_6HBr_3I \cdot NH_2$. *B.* Neben 4-Brom-3-jod-anilin und 4.6-Dibrom-3-jod-anilin durch Bromierung von 3-Jod-anilin in Eisessig (WH., V., *Am.* **22**, 278, 279). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 115—116°.

2.4-Dijod-anilin $C_6H_5NI_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des 2.4-Dijod-1-nitro-benzols (Bd. V, S. 255) mit $SnCl_2$ nnd Salzsäure (BRENANS, *C. r.* **139**, 64; *Bl.* [3] **31**, 978). Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlorjod in eine essigsaure Lösung von Anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 109). Bei der Einw. von Jod auf 2-Jod-anilin (KÖRNER, WENDER, *G.* **17**, 488). Neben 4-Jod-anilin beim Behandeln des amorphen p-Amino-phenylquecksilberchlorids $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgCl)_x$ (Syst. No. 2355) mit alkoholischer Jodlösung (RUDOLPH, *B.* **11**, 78). — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch (FELS, *Z. Kr.* **37**, 463). F: 95—95,5° (MI., No.), 95—96° (FELS), 96° (RU.; KÖ., WE.; BR.). Mit Wasserdampf schwerer flüchtig als 4-Jod-anilin (RU.). D (fest): 2,748 (RIES, *Z. Kr.* **37**, 463). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol, mäßig in kaltem Alkohol, heißem Wasser und Petroläther (RU.). Die Salze werden schon durch kaltes Wasser zerlegt (RU.). — $C_6H_5NI_2 + HCl$. Blättchen oder Nadeln (RU.). — $C_6H_5NI_2 + HNO_3$. Nadeln (RU.). — $3C_6H_5NI_2 + 2H_2SO_4$. Blätter und Nadeln (RU.). — $2C_6H_5NI_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (RU.).

Verbindung aus 2.4-Dijod-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{16}O_3N_2I_4S = C_6H_3I_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_3I_2 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus N-Thionyl-2.4-dijod-anilin, 2.4-Dijod-anilin und Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **274**, 224). — Nadeln. F: 78° (M.).

N.N-Diacetyl-2.4-dijod-anilin, N-[2.4-Dijod-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_2NI_2 = C_6H_3I_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dijod-anilin mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BRENANS, *C. r.* **139**, 65; *Bl.* [3] **31**, 979). — Nadeln (aus 80%/igem Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Benzoesäure-[2.4-dijod-anilid] $C_{13}H_9ONI_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen äther. Lösungen vou 2.4-Dijod-anilin und Benzoylchlorid (RUDOLPH, *B.* **11**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

N-Thionyl-2.4-dijod-anilin $C_6H_3ONI_2S = C_6H_3I_2 \cdot N:SO$. *B.* Aus 10 g 2.4-Dijod-anilin, 5 g Thionylchlorid in 20 ccm Benzol (MICHAELIS, *A.* **274**, 223). — Gelbe Tafeln. F: 74°.

2.5-Dijod-anilin $C_6H_5NI_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dijod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 255) mit $SnCl_2$ und Salzsäure bei 50° (BRENANS, *C. r.* **135**, 178). — Naphthalinähnlich riechende Nadeln. F: 88—89°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in den organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen verändern sich am Licht.

2.6-Dijod-anilin $C_6H_5NI_2 = C_6B_3I_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des 2.6-Dijod-1-nitro-benzols (Bd. V, S. 255) mit Ferrosulfat und Ammoniak (BRENANS, *C. r.* **136**, 1505; *Bl.* [3] **31**, 975). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (korr.) (BR.; KÖRNER, BELASIO, *R. A. L.* [5] **17** I, 687). Löslich in den organischen Lösungsmitteln (BR.). — Liefert bei Ersatz von NH_2 durch I auf dem Wege der Diazotierung 1.2.3-Trijod-benzol (Bd. V, S. 228) (K., BE.).

N.N-Diacetyl-2.6-dijod-anilin, N-[2.6-Dijod-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_2NI_2 = C_6H_3I_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dijod-anilin mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BRENANS, *C. r.* **136**, 1505; *Bl.* [3] **31**, 975). — Nadeln. F: 147° (korr.).

3.4-Dijod-anilin $C_6H_5NI_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von 3.4-Dijod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 255) mit $SnCl_2$ und Salzsäure (BRENANS, *Bl.* [3] **29**, 604). — Blaßgelbe Blättchen oder Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 74,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, schwer in Petroläther. Verändert sich langsam am Licht und an der Luft.

Benzoesäure-[3.4-dijod-anilid] $C_{13}H_9ONI_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Benzoylchlorid auf 3.4-Dijod-anilin in trocknem Äther (BR., *Bl.* [3] **29**, 605). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (korr.). Schwer löslich in Petroläther und Benzol.

3.5-Dijod-anilin $C_6H_5NI_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer alkoh. Lösung des 3.5-Dijod-1-nitro-benzols (Bd. V, S. 255) mit $SnCl_2$ + konz. Salzsäure (WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (BRENANS, *C. r.* **139**, 237). Sehr

leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; lichtempfindlich (W., A.). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°; lichtempfindlich (W., A.). — Sulfat. Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 200°; lichtempfindlich (W., A.). — $2C_6H_5NI_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verdunstendem Alkohol) (W., A.).

Essigsäure-[3.5-dijod-anilid], 3.5-Dijod-acetanilid $C_8H_7ONI_2 = C_6H_3I_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 3.5-Dijod-anilin mit Eisessig (WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3346). — Nädelchen. Verflüchtigt sich bei 257—258°, ohne zu schmelzen (BRENANS, *C. r.* **136**, 237). Löslich in Eisessig, Alkohol, Äther (W., A.).

2.3.5-Trijod-anilin $C_6H_4NI_3 = C_6H_2I_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.3.5-Trijod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 256) mit $SnCl_2$ und Salzsäure in alkoh. Lösung (BRENANS, *C. r.* **137**, 1066; *Bl.* [3] **31**, 131). — Nadeln. F: 116°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Benzol, Alkohol und Essigsäure.

Essigsäure-[2.3.5-trijod-anilid], 2.3.5-Trijod-acetanilid $C_8H_6ONI_3 = C_6H_2I_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3.5-Trijod-anilin mit Essigsäureanhydrid im Überschuß (B., *C. r.* **137**, 1066; *Bl.* [3] **31**, 132). — Nadeln. F: 227°. Sublimiert von 200° ab. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2.3.6-Trijod-anilin $C_6H_4NI_3 = C_6H_2I_3\cdot NH_2$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 2.3.6-Trijod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 256) mit $FeSO_4$ und Ammoniak auf dem Wasserbade (KÖRNER, BELASIO, *R. A. L.* [5] **17 I**, 689). — Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 116,8°.

2.4.5-Trijod-anilin $C_6H_4NI_3 = C_6H_2I_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.4.5-Trijod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 256) mit $FeSO_4$ und Ammoniak auf dem Wasserbade (K., B., *R. A. L.* [5] **17 I**, 683). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 117,8°. — Durch Entamidierung wird 1.2.4-Trijod-benzol erhalten.

Essigsäure-[2.4.5-trijod-anilid], 2.4.5-Trijod-acetanilid $C_8H_6ONI_3 = C_6H_2I_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 2.4.5-Trijod-anilin (K., BE., *R. A. L.* [5] **17 I**, 683). — Nadeln. F: 241,5°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

2.4.6-Trijod-anilin $C_6H_4NI_3 = C_6H_2I_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von 3 Mol.-Gew. Chlorjod in eine salzsaure Anilinlösung (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 111; JACKSON, BEHR, *Am.* **26**, 56; HANTZSCH, *B.* **36**, 2070). Beim Kochen einer wäßr. Lösung des 3.5-dijod-4-amino-benzoesauren Kaliums (Syst. No. 1905) mit Jod (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 457). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185,5° (MI., NO.), 184° (WH., LI.). Leicht löslich in CS_2 und Essigester, ziemlich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol (MI., NO.).

3.4.5-Trijod-anilin $C_6H_4NI_3 = C_6H_2I_3\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3.4.5-Trijod-1-nitro-benzol in siedendem Aceton mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure (KALB, SCHWEIZER, ZELLNER, BERTHOLD, *B.* **59** [1926], 1867; vgl. WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3348). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 174,5° (Zers.); sehr leicht löslich in Petroläther, Aceton, Chloroform, leicht in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther; ist lichtbeständig (K., SCH., Z., B.).

e) Nitroso-Derivate.

Essigsäure-[2-nitroso-anilid], 2-Nitroso-acetanilid $C_8H_8O_2N_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Benzochinon-(1.2)-acetimid-oxim $HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. VII, S. 600.

Essigsäure-[3-nitroso-anilid], 3-Nitroso-acetanilid $C_8H_8O_2N_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben dem dimeren 3-Nitroso-acetanilid (s. u.) aus N-Acetyl-m-phenylendiamin (Syst. No. 1760) in Wasser mit CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **93**, 683). — Wurde nicht isoliert.

Dimeres Essigsäure-[3-nitroso-anilid], dimeres 3-Nitroso-acetanilid $C_{16}H_{16}O_4N_4 = (C_8H_8O_2N_2)_2$. *B.* Neben dem monomeren 3-Nitroso-acetanilid (s. o.) aus N-Acetyl-m-phenylendiamin in Wasser mit CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **93**, 683). — Schwach gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther; unlöslich in Alkali. — Gibt beim Kochen mit Alkali kein Ammoniak ab. Zerfällt in Eisessig in die monomere Form.

4-Nitroso-anilin, p-Nitroso-anilin $C_6H_6ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bezw. seine Monoalkylderivate $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot R$ sind desmotrop mit Chinon-imid-oxim $HO \cdot N:C_6H_4:NH$ bezw. Chinon-alkylimid-oximen $HO \cdot N:C_6H_4:N \cdot R$, Bd. VII, S. 625—627.

N.N-Dimethyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-dimethylanilin $C_8H_{10}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$.

Bildung.

Bei der Einw. von Natriumnitritlösung auf eine mit Wasser oder Alkohol verdünnte salzsaure Lösung von Dimethylanilin unter Kühlung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 1886; *Frdl.* 1, 247; WURSTER, *B.* **12**, 523; MELDOLA, *Soc.* **39**, 37). Wärmetönung für die Überführung von Dimethylanilin in p-Nitroso-dimethylanilin: SWIĘTOSŁAWSKI, Ж. **41**, 601; *C.* **1909** II, 1304; *Ph. Ch.* **72** [1910], 61. Beim Behandeln von Dimethylanilin in salzsaurer alkoholischer Lösung mit Isoamylnitrit unter Kühlung (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 810, 963; SCHRAUBE, *B.* **8**, 616). Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Dimethylanilin (TILDEN, MILLAR, *Chem. N.* **69**, 201; *B.* **29** Ref., 659). In geringer Menge bei der Einw. von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd (S. 156) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1896, 1899).

Darstellung.

200 g Dimethylanilin werden in 500 g konz. Salzsäure und 1000 g Wasser gelöst und zu der Lösung allmählich und unter guter Kühlung etwas mehr als die theoretische Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzugesetzt; das abgeschiedene salzsaure p-Nitroso-dimethylanilin wird abfiltriert und mit konz. Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen (WURSTER, *B.* **12**, 523). Man löst das salzsaure Salz in Wasser, versetzt die Lösung mit K_2CO_3 und schüttelt das freie p-Nitroso-dimethylanilin mit Äther aus (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 963). Zur technischen Darstellung vgl. ULLMANN, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 444. — Zur Haltbarmachung der freien Base vermischt man die mit Wasser zur Paste angerührte Substanz mit einem alkalisch reagierenden Salz, z. B. mit Alkalicarbonaten (Höchster Farbw., D. R. P. 119902; *C.* **1901** I, 1074).

Physikalische Eigenschaften.

Grüne Blätter (aus Äther oder aus mit Petroläther versetzter Benzollösung). Triklin (?) (HAUSHOFER, *B.* **12**, 1823). Krystallisiert aus Benzol in dunkelgrünen Tafeln mit 1 Mol. Krystallbenzol, die an der Luft unter Verlust des Benzols gelbgrün und undurchsichtig werden (WURSTER, ROSER, *B.* **12**, 1824). Bei —100° scheidet sich aus der ätherischen Lösung des p-Nitroso-dimethylanilins eine hellgelbe, wahrscheinlich dimere Verbindung aus (SACHS, *C.* **1904** II, 8). p-Nitroso-dimethylanilin schmilzt bei 85° (SCHRAU.; TIL., MIL.; BAM., TSCHIR.), 85,5° (WUR., ROSER), 87,8° (MATIGNON, DELIGNY, *C. r.* **125**, 1104). Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren von p-Nitroso-dimethylanilin-Schmelzen vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1418. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdampf (BAE., CA., *B.* **7**, 693). Schmelzpunkte der Gemische aus p-Nitroso-dimethylanilin und Phenol: KREMANN, *M.* **25**, 1324; aus p-Nitroso-dimethylanilin und Anilin oder anderen aromatischen Aminen: KRE., *M.* **25**, 1254, 1314. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 715; in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 52. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* **85**, 1014. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1123,5 Cal., bei konstantem Druck: 1122,9 Cal. (SWIĘTOSŁAWSKI), 1124,3 Cal. (MAT., DEL.). Dielektrizitätskonstante: WOOD, *C.* **1903** II, 322. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,95 \times 10^{-10}$ (bestimmt aus dem durch Verteilung zwischen Benzol und Wasser ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids (FARMER, WARTH, *Soc.* **65**, 1725, 1726). Wärmetönung bei der Neutralisation mit HCl: SWIĘTOSŁAWSKI.

Chemisches Verhalten.

Beim Erhitzen von p-Nitroso-dimethylanilin für sich auf 190—195° entsteht als Hauptprodukt 4.4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216) (EHRLICH, SACHS, *B.* **32**, 2343). p-Nitroso-dimethylanilin wird durch Kaliumpermanganat zu N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin oxydiert (WURSTER, *B.* **12**, 529; vgl. WEBER, *B.* **10**, 763). Bei der Reduktion von p-Nitroso-dimethylanilin mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, *B.* **12**, 523; vgl. BAEYER, SCHRAUBE, *B.* **8**, 619), mit Zinkstaub und Alkohol (PAUL, *Z. Ang.* **10**, 23), mit Schwefelwasserstoff (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 1886; *Frdl.* 1, 247) oder durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Titanverbindungen (Höchster Farbw. D. R. P. 168273; *C.* **1906** I, 1198) wird N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1768) erhalten. p-Nitroso-dimethylanilin wird bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Kali (SCHRAUBE, *B.* **8**, 619; vgl. EHRLICH, SACHS, *B.* **32**, 2343, 2344), bei der Einw. von ätherischer Kaliumäthylatlösung selbst unter 0° (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 905) oder durch Natriumamalgam in wasserhaltigem Äther (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] **76**, 301) zu 4.4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol reduziert. Dieses entsteht aus p-Nitroso-dimethylanilin auch beim Schütteln der Lösung in Ligroin mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **76**, 234, 300), während beim Kochen von p-Nitroso-dimethylanilin mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin entsteht (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2060; CURTIUS, *J. pr.* [2] **76**, 234). p-Nitroso-dimethylanilin gibt

mit Jod in Alkohol, CS_2, Chloroform oder Jodkaliumlösung die Jodadditionsprodukte $2C_8H_{10}ON_2+3I$ (S. 683) und $3C_8H_{10}ON_2+2I$ (S. 683) (DAFERT, *M.* **4**, 505). Beim Erhitzen von p-Nitroso-dimethylanilin mit 5 Tln. Salzsäure (D: 1,2) auf 100—105° entstehen N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, nicht in reinem Zustand isoliertes N.N-Dimethyl-2.5-dichlor-phenylendiamin-(1.4) und 2.5-Dichlor-phenylendiamin-(1.4) (Syst. No. 1776) (MÖHLAU, *B.* **19**, 2010; vgl. D. R. P. 33538; *Frdl.* **1**, 265). Über die Geschwindigkeit der Abspaltung der Methylgruppen beim Kochen von p-Nitroso-dimethylanilin mit Jodwasserstoffsäure vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 855, 870. Bei gelindem Erwärmen von p-Nitroso-dimethylanilin mit verd. Salpetersäure entsteht N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin (SCHRAUBE, *B.* **8**, 621). p-Nitroso-dimethylanilin wird durch das Natriumsalz der Nitrohydroxylaminsäure $Na_2N_2O_3$ in wäßrig-alkoholischer Lösung in 4-Dimethylamino-phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2221) übergeführt (VELARDI, *G.* **34** II, 69, 74). 1 Mol.-Gew. p-Nitroso-dimethylanilin vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. Natriumdisulfit zu einem in Wasser leicht löslichen Kondensationsprodukt $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(SO_3Na)_2$, aus dem je nach den Reaktionsbedingungen zwei verschiedene p-Amino-phenol-disulfonsäuren (Syst. No. 1926) hergestellt werden können (GEIGY & Co., D. R. P. 65236; *Frdl.* **3**, 56). Beim Behandeln von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit Natriumthiosulfat entsteht 2-Amino-5-dimethylamino-benzol-thiosulfonsäure-(1) (Syst. No. 1854) (WAHL, *C. r.* **133**, 1216; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 84849; *Frdl.* **3**, 1016). p-Nitroso-dimethylanilin zerfällt beim Kochen mit Natronlauge quantitativ in Dimethylamin und p-Nitroso-phenol (Bd. VII, S. 622) (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 811, 963). Beim Verkochen einer Lösung von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Wasser oder Alkohol entstehen graue Farbstoffe (Soc. St. Denis, D. R. P. 49446; *Frdl.* **2**, 186).

p-Nitroso-dimethylanilin liefert mit Methyljodid in Benzol bei Zimmertemperatur [p-Nitroso-dimethylanilin]-pseudojodmethylat (Bd. VII, S. 627) (KNORR, *B.* **30**, 933). Bei kurzem Erhitzen von p-Nitroso-dimethylanilin mit überschüssigem Äthylenbromid auf 80—90° entstehen das Hydrobromid des p-Nitroso-dimethylanilins und N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) (TORREY, *Am.* **26**, 107; **34**, 475); bei höherer Temperatur wird daneben eine gewisse Menge 4.4'-*Bis*-dimethylamino-azoxybenzol erhalten (TOR., *Am.* **34**, 476). Bei längerem Erhitzen von p-Nitroso-dimethylanilin mit Äthylenbromid in alkoh. Lösung auf dem Dampfbade wird 4.4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol gebildet (TORREY, *Am.* **28**, 116; **34**, 476). p-Nitroso-dimethylanilin reagiert mit 2.4-Dinitro-toluol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkalien oder Trinatriumphosphat unter Bildung von N.N-Dimethyl-N'-[2.4-dinitro-benzal]-p-phenylendiamin $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1769) (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1226; SACHS, D. R. P. 121745; *Frdl.* **6**, 1048); analoge Verbindungen entstehen mit 2.4.6-Trinitro-toluol (SACHS, EVERDING, *B.* **35**, 1236; *B.* **36**, 960; SACHS, D. R. P. 121745; *Frdl.* **6**, 1048), 2-Chlor-4-nitro-toluol, 2.4.6-Trinitro-m-xylol (SACHS, D. R. P. 121745; *Frdl.* **6**, 1048). Zur Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid vgl. SACHS, BARSCHALL, *B.* **35**, 1239.

Durch Mischen von 2 Mol.-Gew. p-Nitroso-dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Phenol unter Zusatz von Wasser entsteht das Additionsprodukt $2C_8H_{10}ON_2+C_6H_6O$ (S. 683) (SCHRAUBE, *B.* **8**, 618; vgl. KREMANN, *M.* **25**, 1324). Bei der Einw. von p-Nitroso-dimethylanilin auf Phenol in alkal. Lösung besonders bei anfänglichem Zusatz von Zinkstaub oder Traubenzucker wird Phenolblau $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$ (Syst. No. 1769) erhalten (KOECHLIN, WITT, D. R. P. 15915; *Frdl.* **1**, 283). p-Nitroso-dimethylanilin verbindet sich mit 2.4.6-Trichlor-phenol in Petrolätherlösung unterhalb 70° zu einem Additionsprodukt $C_8H_{10}ON_2+2C_6H_3OCl_3$ (S. 683) (EDELEANU, ENESCU, *Bulet.* **4**, 15; *Bl.* [3] **13**, 1069; vgl. TORREY, GIBSON, *Am.* **35**, 247); bei längerem Kochen in alkoh. Lösung wird 4.4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol gebildet (ED., EN.); in analoger Weise verläuft die Reaktion mit 2.4.6-Tribrom-phenol (ED., EN.; vgl. TO., GI.). Die Reaktion mit 2.4.6-Trijod-phenol führte lediglich

I. [Strukturformel: Naphthophenoxazin mit NH, O, $N(CH_3)_2$] II. [Strukturformel: $(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-$ Naphthophenoxazin mit NH, O, $N(CH_3)_2$]

zur Bildung von 4.4'-*Bis*-dimethylamino-azoxybenzol (ED., EN.). p-Nitroso-dimethylanilin kondensiert sich mit α-Naphthol in alkal. Lösung, namentlich bei anfänglichem Zusatz von Zinkstaub oder Glykose, zu α-Naphtholblau $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_{10}H_6:O$ (Syst. No. 1769) (KOECHLIN, WITT, D. R. P. 15915; *Frdl.* **1**, 283; vgl. MÖHLAU, *B.* **16**, 2851). Bei der Kondensation von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit β-Naphthol können entstehen das Farbsalz $C_{18}H_{15}ON_2Cl$ (Meldolas *B*lau, Neublau R), dem als Leukoverbindung Dimethylamino-ang.-β.α-naphthophenoxazin (Formel I) (Syst. No. 4347) entspricht (MELDOLA, *Soc.* **39**, 38; *B.* **12**, 2066; vgl. NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1745; FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **2**, 158) und der Farbstoff Neublau B, dem als Leukoverbindung das Dimethylamino-[4-dimethylamino-anilino]-ang.-β.α-naphthophenoxazin (Formel II) (Syst. No. 4370) entspricht (vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **2**, 158, 164, 165; WITT, *B.* **23**, 2249; D. R. P. 61662; *Frdl.* **3**, 375). Reaktion zwischen

p-Nitroso-dimethylanilin und Nitrosonaphtholen s. unten. p-Nitroso-dimethylanilin bildet mit Brenzcatechin ein Additionsprodukt $2C_8H_{10}ON_2 + C_6H_6O_2$ (S. 683) (To., Gi., *Am.* **35**, 251); mit 2.4.6-Trichlor-resorcin ein Additionsprodukt $C_8H_{10}ON_2 + C_6H_3O_2Cl_3$ (S. 683) (En., En.; To., Gi., *Am.* **35**, 250). Aus p-Nitroso-dimethylanilin und Resorcin entsteht in alkoholisch-alkalischer Lösung ein Kondensationsprodukt, das in verd. Alkalien löslich, in verd. Säuren unlöslich ist (Sachs, D. R. P. 117627; *C.* **1901** I, 429). Salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin gibt mit Resorcin in essigsaurer Lösung ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das 2-Oxy-7-dimethylamino-phenoxazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4382) entspricht (Möhlau, *B.* **25**, 1065). Aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und 2.7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 985) entsteht in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade der Farbstoff Muscarin $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$, dem als Leukobase das Oxydimethylamino-ang.-$\beta.\alpha$-naphthophenoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4382) entspricht (Nietzki, Bossi, *B.* **35**, 3003). Kondensation von p-Nitroso-dimethylanilin mit Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092): Sachs, D. R. P. 109486; *C.* **1900** II, 407; *Frdl.* **5**, 669. Mit 3.4.3′.4′-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1′) (Bd. VI, S. 1181) kondensiert sich salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin zu einem grauen basischen Farbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 57547; *Frdl.* **3**, 373).

Beim Erhitzen von 1 Tl. p-Nitroso-dimethylanilin mit 2 Tln. einer $40^0/_0$igen Formaldehydlösung auf dem Wasserbade werden 4.4′-Bis-dimethylamino-azoxybenzol und N.N-Dimethyl-N′-formyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1771) gebildet (Pinnow, Pistor, *B.* **29**, 1313; **27**, 608); dieselben Produkte entstehen auch bei Anwendung von Paraformaldehyd (Pinnow, Pistor, *B.* **27**, 607). Die Reaktion mit Acetaldehyd sowie auch mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) führt unter Abscheidung von harzigen Produkten lediglich zur Bildung von 4.4′-Bis-dimethylamino-azoxybenzol (Pinnow, Pistor, *B.* **27**, 607); dieses bildet sich auch bei der Einw. von Aceton auf p-Nitroso-dimethylanilin (Ehrlich, Sachs, *B.* **32**, 2343). p-Nitroso-dimethylanilin reagiert mit Verbindungen, welche acide Methylengruppen enthalten, unter Bildung von Azomethinkörpern der allgemeinen Formel $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(R_1)(R_2)$, wobei R_1 und R_2 verschiedene oder gleiche negative Radikale bedeuten; so entsteht mit Acetylaceton (Bd. I, S. 777) in siedender alkoh. Lösung unter Zusatz von Soda oder Trinatriumphosphat das Dimethylaminoanil des Pentantrions (Syst. No. 1769) (Sachs, *B.* **93**, 961), mit Anthron (Bd. VII, S. 474) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Pyridin Anthrachinon-[dimethylaminoanil] (Syst. No. 1769) (Kaufler, Suchannek, *B.* **40**, 525). Mit β-Nitroso-α-naphthol [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2), Bd. VII, S. 715] und α-Nitroso-β-naphthol [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1), Bd. VII, S. 712] kondensiert sich salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin in verd. essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumthiosulfat zu blauen Thiazinfarbstoffen (Bayer & Co., D. R. P. 90176; *Frdl.* **4**, 459; vgl. auch Bay. & Co., D. R. P. 91234; *Frdl.* **4**, 461).

Bei 1—2-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Nitroso-dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Cyankalium entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{21}O_2N_5$ (S. 684) (Lippmann, Fleissner, *M.* **6**, 537). Beim Kochen von p-Nitroso-dimethylanilin mit Malonitril in alkoh. Lösung entsteht schon ohne Alkalizusatz das Dimethylaminoanil des Mesoxalsäuredinitrils $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN)_2$ (Syst. No. 1773); mit Cyanacetamid in Gegenwart von Soda wird das Dimethylaminoanil des Mesoxalsäureamidnitrils $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 1773) erhalten (Sachs, *B.* **33**, 961, 963, 964; D. R. P. 109486; *C.* **1900** II, 407; *Frdl.* **5**, 669; D. R. P. 116089; *C.* **1900** II, 1224; *Frdl.* **6**, 1044). p-Nitroso-dimethylanilin verbindet sich direkt mit Säurechloriden, mit Benzoylchlorid z. B. wird in Benzollösung Benzochinon-(1.4)-dimethylimoniumchlorid-oximbenzoat (Bd. IX, S. 292) erhalten (Ehrlich, G. Cohn, *B.* **26**, 1756; vgl. Knorr, *A.* **293**, 48). p-Nitroso-dimethylanilin liefert mit Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) in siedender alkoh. Lösung unter Zusatz von Soda oder Trinatriumphosphat das Dimethylaminoanil des Benzoylcyanids $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1773); findet die Kondensation bei Gegenwart von etwas freiem Alkali statt, so wird die gleiche Verbindung erhalten, erhitzt man aber länger oder fügt zu viel Alkali hinzu, so entsteht außerdem noch eine Verbindung $C_{14}H_{14}ON_2$ (S. 684) (Ehrlich, Sachs, *B.* **32**, 2341, 2344; vgl. Sachs, *B.* **33**, 960, 961; D. R. P. 109486; *C.* **1900** II, 407; *Frdl.* **5**, 669). Bei der Einw. von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin auf in Wasser gelöste 3.5-Dioxy-benzoesäure (Bd. X, S. 404) bei 70° wird ein blauer Oxazinfarbstoff erhalten (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57938; *Frdl.* **9**, 370). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit Gallussäure (Bd. X, S. 470) in Wasser, Alkohol oder Essigsäure bildet sich das Hydrochlorid des Gallocyanins $C_{15}H_{13}O_5N_2Cl$, dem als Leukoverbindung die 1.2-Dioxy-7-dimethylamino-phenoxazin-carbonsäure-(4) (siehe nebenstehende Formel) (Syst. No. 4386) entspricht (Koechlin, D. R. P. 19580; *Frdl.* **1**, 269; Nietzki, Otto, *B.* **21**, 1740). Durch Erwärmen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit einer wäßr. Lösung von Gallussäure in

Gegenwart von Natriumthiosulfat auf 50—60°, sukzessives Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure bei 70—80°, Kochen mit Natronlauge und Abkühlen unter Zutritt von Luft entsteht ein Thiazinfarbstoff, der als Schwefelanalogon des Gallocyanins aufzufassen ist (NIETZKI, D. R. P. 76923; *Frdl.* **4**, 455). Weitere Gallocyaninfarbstoffe werden durch Kondensation von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit den Derivaten der Gallussäure erhalten: z. B. mit Gallussäuremethylester der Farbstoff Prune (KERN & SANDOZ, D. R. P. 45786; *Frdl.* **2**, 168), mit Gallussäureamid Gallaminblau (GEIGY & Co., D. R. P. 48996; *Frdl.* **2**, 169; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 255). Salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin liefert mit Acetessigester in alkoh. Lösung in Gegenwart von Soda bei ca. 45° den α-[Dimethylaminophenylimino]-acetessigsäure-äthylester $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1773) (SACHS, KRAFT, *B.* **38**, 3233; vgl. SACHS, *B.* **33**, 961; D. R. P. 109486; *C.* **1900** II, 407; *Frdl.* **5**, 670). Einw. von p-Nitroso-dimethylanilin auf Benzoylessigester: SACHS, KRAFT, *B.* **38**, 3235; vgl. WAHL, *Bl.* [4] **1**, 464.

Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von 1 Mol.-Gew. p-Nitroso-dimethylanilin und 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure entsteht 2-Amino-5-dimethylamino-1.4-bis-phenylsulfon-benzol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1869) (HINSBERG, *B.* **27**, 3260). p-Nitroso-dimethylanilin reagiert mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Benzol unter Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216), benzolsulfonsaurem p-Phenylendiamin (Syst. No. 1766), wenig 4-Methylamino-4'-dimethylamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216), Chinonmonoximbenzolsulfonat (Bd. XI, S. 50), N-Methyl-p-phenylendiamin, N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, Ameisensäure, sowie einer gelben, bei 183° schmelzenden Verbindung (BÖRNSTEIN, *B.* **29**, 1479). Kondensation von p-Nitrosodimethylanilin mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6): Höchster Farbw., Patentanmeldung F. 4666 [1890]; *Frdl.* **2**, 166; vgl. STEBBINS, *B.* **13**, 2179. Die Kondensation von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit 1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 303) oder mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 331) in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumthiosulfat führt zu einem Farbsalz, dem als Leukoverbindung das Thiazin nebenstehender Formel (Syst. No. 4382) entspricht (BAYER & Co., D. R. P. 83046, 84232; *Frdl.* **3**, 1011, 1013). Kondensation von p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Thiosulfat mit anderen Mono- bezw. Polysulfonsäuren des 1.2-Dioxy-naphthalins bezw. Naphthochinons-(1.2): BAYER & Co., D. R. P. 84233; *Frdl.* **3**, 1014; vgl. auch B. & Co., D. R. P. 90176, 91234; *Frdl.* **4**, 459, 461. Beim Erhitzen von überschüssigem salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit dem Natriumsalz der 2.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 308) in Wasser wird ein grüner saurer Oxazinfarbstoff erhalten (LEVINSTEIN, D. R. P. 97875; *Frdl.* **5**, 342; *C.* **1898** II, 692). Salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin kondensiert sich mit Pyrogallol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 310) (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 203145; *C.* **1908** II, 1792) und Pyrogallol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 311) (BAYER & Co., D. R. P. 214063; *C.* **1909** II, 1287) zu gallocyaninartigen Farbstoffen.

Bei gelindem Erwärmen von p-Nitroso-dimethylanilin mit der gleichen Menge Anilin in Alkohol entsteht das Additionsprodukt $2C_8H_{10}ON_2 + C_6H_7N$ (S. 683) (SCHRAUBE, *B.* **8**, 617). Erwärmt man p-Nitroso-dimethylanilin mit überschüssigem Anilin in Eisessiglösung auf ca. 80°, so erhält man Azophenin (Syst. No. 1874) neben N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1768) (WITT, *B.* **20**, 1539; vgl. KIMICH, *B.* **8**, 1032). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von äquimolekularen Mengen salzsauren p-Nitroso-dimethylanilins und Anilins entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) und 2-Amino-7-dimethylamino-phenazin-9-chlorphenylat (siehe nebenstehende Formel) (Syst. No. 3745) (BARBIER, VIGNON, *Bl.* [2] **48**, 637; vgl. NIETZKI, *B.* **28**, 1356; HARDIN, *B.* **33**, 1215, 1216); analog verläuft die Reaktion mit o-Toluidin (BARBIER, VIGNON, *Bl.* [2] **48**, 639). Auch m-Toluidin liefert ein analoges Phenazinderivat (HARDIN). Erhitzt man salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin mit Anilin in Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure oder Chlorzink, erst auf 90°, dann nach beendigter Reaktion noch längere Zeit auf 120°, so entsteht ein graublauer Farbstoff; ähnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn Anilin durch p-Toluidin oder Aminoazobenzol ersetzt wird (Farbwerke Griesheim, D. R. P. 55532, 58345; *Frdl.* **2**, 162, 562). Bei der Wechselwirkung von p-Nitroso-dimethylanilin, Dimethylanilin und konz. Salzsäure in der Wärme wird N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH:N-C_6H_4-N:CH-C_6H_4-N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1873) neben N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH:N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1873) erhalten; die Reaktion verläuft

glatter bei Gegenwart von Paraformaldehyd; bei steigender Menge des genannten Aldehyds wird N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin Hauptprodukt (Möhlau, Fritzsche, *B.* **26**, 1038, 1041; vgl. Möh., Neubert, *B.* **26**, 326). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Nitroso-dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem α-Naphthylamin in Gegenwart von viel Anilin auf dem Wasserbade bilden sich das Dimethylamino-[dimethylaminoanilino]-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat der Formel I (Syst. No. 3754) (O. Fischer, Hepp,

I. $(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-$ ... N ... N ... $-N(CH_3)_2$; Cl C_6H_5

II. H_2N- ... N ... N ... $-N(CH_3)_2$; Cl C_6H_5

A. **272**, 323; **296**, 221) und Amino-dimethylamino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat der Formel II (Syst. No. 3754) (O. Fischer, Hepp, *Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie* 1, 437; *C.* **1902** II, 804). Salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin kondensiert sich mit β-Naphthylamin in Eisessig zu salzsaurem Dimethylamino-ang.-naphthophenazin der Formel III (Syst. No. 3722) (Witt, D. R. P. 19224; *Frdl.* 1, 277; *B.* **21**, 721); analog entsteht mit Äthyl-β-naphthylamin das Dimethylamino-ang.-naphthophenazin-chloräthylat der Formel IV

III. ... N ... N ... $-N(CH_3)_2$

IV. ... N ... N ... $-N(CH_3)_2$; Cl C_2H_5

(Syst. No. 3722) (Schaposchnikow, Ж. **30**, 550; *C.* **1898** II, 920; Witt, D. R. P. 19224; *Frdl.* 1, 277), mit p-Tolyl-β-naphthylamin des entsprechende Chlor-p-tolylat (Syst. No. 3722) (Witt, *B.* **21**, 723, 724). Bei der entsprechenden Reaktion mit Phenyl-β-naphthylamin entsteht Dimethylamino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat (Neutralblau) (Syst. No. 3722) (Witt, D. R. P. 19224; *Frdl.* 1, 277; *B.* **21**, 723); als sekundäres Produkt dieser Umsetzung isolierten O. Fischer, Hepp (*A.* **286**, 223, 224) das Dimethylamino-[dimethylaminoanilino]-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat der Formel I. Aus m-Phenylendiamin und salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin bildet sich 2-Amino-7-dimethylamino-phenazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3745) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 147990; *Frdl.* 7, 555). Beim Vermischen äquimolekularer Mengen salzsauren

H_2N- ... N ... N ... $-N(CH_3)_2$

p-Nitroso-dimethylanilins und 2.4-Diamino-toluols in wäßr. Lösung entsteht Toluylenblau

$HN=C_6H_2(CH_3)(NH_2)=N-C_6H_4-N(CH_3)_2 + HCl$ (Syst. No. 1874), das beim Kochen der Lösung in

salzsaures 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin (Toluylenrot, Syst. No. 3747) übergeht (Witt, *B.* **12**, 933, 937; D. R. P. 15272; *Frdl.* 1, 274). Mit 3.5-Diamino-o-xylol kondensiert sich salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin zu salzsaurem 3-Amino-6-dimethylamino-1.2-dimethyl-phenazin (Syst. No. 3748); analog verläuft die Reaktion mit 2.4-Diamino-m-xylol und 2.6-Diamino-p-xylol (Noelting, Thesmar, *B.* **35**, 648). Bei der Kondensation von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit 2-Amino-4-anilino-toluol erhält man 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin-10-chlorphenylat (Formel V) (Bayer & Co., D. R. P. 81963; *Frdl.* 4, 412; vgl. *Frdl.* 4, 366). Die Kondensation des salzsauren

V. CH_3, H_2N- ... N ... N ... $-N(CH_3)_2$; Cl C_6H_5

VI. $C_6H_5\cdot NH-$ ... N ... N ... $-N(CH_3)_2$; Cl C_6H_5

p-Nitroso-dimethylanilins mit N.N'-Diphenyl-m-phenylendiamin führt zu 2-Dimethylamino-7-anilino-phenazin-9-chlorphenylat (Formel VI) (Syst. No. 3745) und einem Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, beim Verdünnen blau werdender Farbe löst (O. Fischer, Hepp, *A.* **262**, 263; **286**, 204; vgl. *B.* **29**, 361 Anm. 2; Durand, Huguenin & Co., D. R. P. 47549; *Frdl.* 2, 181). Mit asymmetrisch dialkylierten Metadiaminen tritt Kondensation unter Abspaltung einer Alkylgruppe ein; z. B. bildet sich beim Erwärmen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit 2-Amino-4-dimethylamino-toluol in essigsaurer Lösung 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin-10-chlormethylat (Syst. No. 3747) (Höchster Farbw., D. R. P. 69188; *Frdl.* 3, 397). Beim Verschmelzen von salzsaurem p-Nitroso-

dimethylanilin mit p-Phenylendiamin entsteht ein blauer Azinfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 59185; *Frdl.* **3**, 398). Aus p-Nitroso-dimethylanilin und N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.6) in alkoh. Lösung entsteht ein grüner Azinfarbstoff (LEONHARDT & Co., D. R. P. 54087; *Frdl.* **2**, 182); mit N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.7) erhält man das Dimethylamino-anilino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat nebenstehender Formel (Syst. No. 3754) (O. FI., H., *A.* **272**, 328).

[Strukturformel: $NH\cdot C_6H_5$ … $N(CH_3)_2$ … Cl C_6H_5]

Salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin bildet mit m-Amino-phenol einen grauschwarz färbenden Farbstoff (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 55059; *Frdl.* **2**, 185), mit m-Dimethylamino-phenol und m-Diäthylamino-phenol entstehen blaue Farbstoffe (LEONHARDT & Co., D. R. P. 68557; *Frdl.* **3**, 385). Die Kondensation des salzsauren p-Nitroso-dimethylanilins mit 2-Amino-naphthol-(1) und 1-Amino-naphthol-(2) in verd. essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumthiosulfat führt zu blauen Thiazinfarbstoffen (BAYER & Co., D. R. P. 90176; *Frdl.* **4**, 459). Beim Erwärmen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit 4-Oxy-2-dimethylamino-1-methyl-benzol in Alkohol am Rückflußkühler erhält man Capriblau (s. bei seiner Leukoverbindung, dem 2.7-Bis-dimethylamino-3-methyl-phenoxazin nebenstehender Formel, Syst. No. 4367) (LEONHARDT & Co., D. R. P. 63238; *Frdl.* **3**, 384; MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie* **1**, 323; *C.* **1902** II, 378).

[Strukturformel: $(CH_3)_2N$ — NH — O — CH_3, $N(CH_3)_2$]

Salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin reagiert mit 3-Oxy-diphenylamin unter Bildung eines schwarzen Farbstoffs (LEONHARDT & Co., D. R. P. 50612; *Frdl.* **2**, 184). Arbeitet man in Gegenwart von Natriumacetat, so bildet sich Oxy-dimethylamino-phenazin-chlorphenylat (Syst. No. 3770) (JAUBERT, *B.* **28**, 271).

Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in wäßr. Lösung auf 2 Mol.-Gew. essigsaures Phenylhydrazin unter guter Kühlung entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 2242) neben N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1768) (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2610; BAMBERGER, Privatmitteilung[1]). Freies Phenylhydrazin in absol. Äther gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin 4.4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216), N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und geringe Mengen eines süßlich riechenden Öles; läßt man die Reaktion in alkoh. Lösung verlaufen, so erhält man 4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol (Syst. No. 2172), N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 4-Dimethylamino-diphenylamin (Syst. No. 1768) und geringe Mengen eines Öles von süßlichem Geruch (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2611, 2612; vgl. NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2946). Beim Versetzen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in wäßr. Lösung mit essigsaurem N-Methyl-N-phenyl-hydrazin unter Kühlung bildet sich die Verbindung $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N\underset{O}{—}N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 2242a) (O. FISCHER, WACKER, *B.* **22**, 624). Zur Bildung eines Farbstoffes beim Erhitzen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit Hydrazobenzol (Syst. No. 1950) in Gegenwart eines Kondensationsmittels vgl. HOMOLKA, D. R. P. 40369; *Frdl.* **1**, 561. Beim Eintragen von p-Nitroso-dimethylanilin in eine äther. Diazomethanlösung entstehen N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glyoxal-diisoxim (Syst. No. 4620) und eine bei 224—225° schmelzende Verbindung (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 293).

Durch Kondensation von p-Nitroso-dimethylanilin mit 3-Oxy-thionaphthen (Syst. No. 2385) bei Gegenwart von Alkali entsteht die Verbindung $C_6H_4{<}{}^{CO}_{S}{>}C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 2479) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 214781; *C.* **1909** II, 1603). p-Nitroso-dimethylanilin reagiert mit 2-Methyl-indol (Syst. No. 3070) in siedender alkoh. Lösung nach Zusatz weniger Tropfen alkoh. Kalilauge unter Bildung von 3-[p-Dimethylamino-phenyl-imino]-2-methyl-indolenin $C_6H_4{<}{}^{C(:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)}_{N}{\gg}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3184) (ANGELI, MORELLI, *R. A. L.* [5] **17** I, 702; *C.* **1908** II, 605).

Verwendung.

p-Nitroso-dimethylanilin ist eine wichtige Farbstoffkomponente. Es findet Verwendung zur Darstellung des Indophenolfarbstoffes α-Naphtholblau (*Schultz, Tab.* No. 619), der Oxazinfarbstoffe Capriblau (*Schultz, Tab.* No. 620), Gallocyanin (*Schultz, Tab.* No. 626), Prune (*Schultz, Tab.* No. 636), Gallaminblau (*Schultz, Tab.* No. 637), Gallanilviolett (*Schultz, Tab.* No. 639), Nitrosoblau (*Schultz, Tab.* No. 647), Neublau (*Schultz, Tab.* No. 649, 650), Muscarin (*Schultz, Tab.* No. 655); vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 623, 658; DURAND,

[1]) Vgl. dazu auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 60, und von BAMBERGER, *A.* **420**, 137.

HUGUENIN & Co., D. R. P. 54114; *Frdl.* **2**, 170; Höchster Farbw., Patentanmeldung F. 4666 [1890]; *Frdl.* **2**, 166; LEVINSTEIN, D. R. P. 97875; *Frdl.* **5**, 342; COLLIN, D. R. P. 62194; *Frdl.* **3**, 371; DAHL & Co., D. R. P. 52045; *Frdl.* **2**, 173, zur Darstellung des Thiazinfarbstoffes Methylenblau (*Schultz, Tab.* No. 659); vgl. ferner NIETZKI, D. R. P. 76923; *Frdl.* **4**, 455; BAYER & Co., D. R. P. 83046, 84232, 84233, 90176, 91234; *Frdl.* **3**, 1011, 1013, 1014; **4**, 459, 461, zur Darstellung der Azinfarbstoffe Toluylenrot (*Schultz, Tab.* No. 670), Neutralblau (*Schultz, Tab.* No. 676), Basler Blau (*Schultz, Tab.* No. 677), Echtneutralviolett (*Schultz, Tab.* No. 678), Rhodulinviolett (*Schultz, Tab.* No. 684), Indazin (*Schultz, Tab.* No. 689), Naphthazinblau (*Schultz, Tab.* No. 692); vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 681, 682, 685, 691, 703, 704, 705; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 59185; *Frdl.* **3**, 398; BAYER & Co., D. R. P. 84992; *Frdl.* **4**, 416; LEONHARDT & Co., D. R. P. 54087, 68557; *Frdl.* **2**, 182; **3**, 385; DAHL & Co., D. R. P. 75806; *Frdl.* **3**, 324; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 55059; *Frdl.* **2**, 185; Farbw. Griesheim, D. R. P. 55229; *Frdl.* **2**, 213. — p-Nitroso-dimethylanilin findet wegen seiner Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen Anwendung für spektrophotographische Strahlenfilter (WOOD, *C.* **1903** I, 553).

Additionelle Verbindungen und Salze des p-Nitroso-dimethylanilins.

$3C_8H_{10}ON_2 + 2I$. Braunrote, violett glänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 123,5°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (DAFERT, *M.* **4**, 505, 506). — $2C_8H_{10}ON_2 + 3I$. Schwarze, bläulich flimmernde Krystallschuppen (aus Alkohol). F: 115,5°; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Äther (DAFERT, *M.* **4**, 505, 506). — $3C_8H_{10}ON_2 + 2SiF_4$ (bei 100°). Gelbes amorphes Pulver. Verpufft oberhalb 150°; wird durch Wasser zerlegt (COMEY, SMITH, *Am.* **10**, 294). — Verbindung mit Anilin $2C_8H_{10}ON_2 + C_6H_7N$. Dunkelstahlblaue Prismen (SCHRAUBE, *B.* **8**, 617). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *B.* **8**, 617; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 197). F: 93° (KREMANN, *M.* **25**, 1253). Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Zusatz verschiedener Stoffe: KR., *M.* **25**, 1255. Schmelzwärme: KR., *M.* **25**, 1261.

$C_8H_{10}ON_2 + HCl$ (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 810, 963; MELDOLA, *Soc.* **39**, 38). Schwefelgelbe Nadeln; F: 177° (Zers.) (BAE., CA., *B.* **7**, 963). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1120,2 Cal., bei konstantem Druck: 1120,8 Cal. (SWIĘTOSŁAWSKI, Ж. **41**, 601; *C.* **1909** II, 1304; *Ph. Ch.* **72**, 59 Anm. 1, 61). — $C_8H_{10}ON_2 + 2HCl$. *B.* Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über p-Nitroso-dimethylanilin oder sein Hydrochlorid (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 389). Gelbes hygroskopisches Pulver. — $2C_8H_{10}ON_2 + 2HCl + ICl$. *B.* Aus Chlorjodsalzsäure und p-Nitroso-dimethylanilin in stark salzsaurer Lösung bei 0° (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1145). Durch Zufügen von Natriumnitrit zur salzsauren alkoh. Lösung des Dimethylanilinhydrochloridchlorjodids $C_8H_{11}N + HCl + ICl$ (S. 153) (SA.). Goldgelbe Nadeln, die sich bei 164° zersetzen; schwer löslich in Alkohol (SA.). — $C_8H_{10}ON_2 + HBr$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 207° (TORREY, *Am.* **28**, 114, 116). — $C_8H_{10}ON_2 + HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (SCHRAUBE, *B.* **8**, 616). F: 162° (Zers.) (TORREY, *Am.* **28**, 120). — $C_8H_{10}ON_2 + H_2SO_4$. Schwefelgelbe, mattglänzende Krystalle (aus Wasser) (SCHRAUBE, *B.* **8**, 616). — Trichloracetat $C_8H_{10}ON_2 + C_2HO_2Cl_3$. Gelbe Krystalle. F: 103° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 902). — Neutrales Oxalat $2C_8H_{10}ON_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (SCHRAUBE, *B.* **8**, 617). Braunrote Säulen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *B.* **8**, 617; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 198). — Saures Oxalat $C_8H_{10}ON_2 + C_2H_2O_4$. Honiggelbe Prismen (aus Methylalkohol) (SCHRAUBE, *B.* **8**, 616). — Verbindung mit Phenol $2C_8H_{10}ON_2 + C_6H_6O$ (SCHRAUBE, *B.* **8**, 618; vgl. KREMANN, *M.* **25**, 1324). Braune Nadeln (aus Wasser). Verliert bei längerem Erhitzen auf 70° alles Phenol (SCH.). — Verbindung mit 2.4.6-Trichlorphenol $C_8H_{10}ON_2 + 2C_6H_3OCl_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (TORREY, GIBSON, *Am.* **35**, 248). *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-phenol und p-Nitroso-dimethylanilin in Petroläther unterhalb 70° (EDELEANU, ENESCU, *Bulet.* **4**, 15; *Bl.* [3] **18**, 1069) oder beim Mischen konz. Benzollösungen der beiden Komponenten (TO., GI.). Dunkelrote (TO., GI.). oder kaffeebraune (ED., EN.) Krystalle. F: 90—91° (ED., EN.), 91°; leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Benzol, löslich in Äther, unlöslich in kaltem Ligroin (TO., GI.). Sehr unbeständig; wird von verd. Säuren zerlegt (ED., EN.). — Verbindung mit 2.4.6-Tribromphenol $C_8H_{10}ON_2 + 2C_6H_3OBr_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (TO., GI., *Am.* **35**, 249). *B.* Analog der der vorhergehenden Verbindung. Blauviolette, metallglänzende Nadeln (aus Petroläther) (ED., EN., *Bulet.* **4**, 17; *Bl.* [3] **18**, 1069); dunkelrote, blau reflektierende Krystalle (TO., GI.). F: 89—90° (ED., EN.). — Pikrat $C_8H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 902), rechteckige Platten (aus Wasser) (TORREY, *Am.* **28**, 119). Zersetzt sich bei 140° (PICK., KEN.), bei ca. 140°, z. T. aber schon bei niedrigerer Temperatur; löslich in kaltem Alkohol mit gelber Farbe, schwer löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther (TO.). — Verbindung mit Brenzcatechin $2C_8H_{10}ON_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Beim Vermischen der Benzol-Lösungen von p-Nitroso-dimethylanilin und Brenzcatechin (TO., GI., *Am.* **35**, 251). Olivgrüne Krystalle (aus Benzol). F: 125° (Zers.); löslich in organischen Solvenzien mit grüner Farbe (TO., GI.). — Verbindung mit 2.4.6-Trichlor-resorcin $C_8H_{10}ON_2 + C_6H_3O_2Cl_3$. Das Molekulargewicht ist ebullio-

skopisch bestimmt (To., Gi., *Am.* **35**, 251). *B.* Beim Vermischen von Benzollösungen der Komponenten (To., Gi.). Dunkelblaue Krystalle (aus Benzol); gepulvert rotbraun (To., Gi.), dunkelviolette Krystalle (aus Benzol); F: 120° (Ed., En., *Bulet.* **4**, 18). — Verbindung mit 2.4.6-Tribrom-resorcin $2C_8H_{10}ON_2+C_6H_3O_2Br_3$. *B.* Beim Vermischen von Benzollösungen der Komponenten (To., Gi., *Am.* **35**, 251). Hellolivgrüne Krystalle (aus Benzol). F: 115°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Salicylat $C_8H_{10}ON_2+2C_7H_6O_3$. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von 2 g p-Nitroso-dimethylanilin in 15 ccm Benzol mit einer Lösung von 4 g Salicylsäure in 50 ccm Benzol (Torrey, Gibson, *Am.* **35**, 249). Dunkelrote Nadeln (aus Benzol); F: 110° (To., Gi.).

$2C_8H_{10}ON_2+AgNO_3$. Dunkelblaue Krystalle (aus verd. Alkohol oder Wasser von ca. 25°) (Schraube, *B.* **8**, 618). — $2C_8H_{10}ON_2+ZnCl_2$. Stahlblaue, metallglänzende Platten (aus Alkohol). F: 176° (Zers.) (Pickard, Kenyon, *Soc.* **91**, 902). — $2C_8H_{10}ON_2+3BiCl_3$. Gelbbraunes, mikrokrystallinisches Pulver; unlöslich in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; löslich in Salzsäure und Salpetersäure; beständig gegen siedendes Wasser und Kalilauge; gibt mit Kaliumjodid einen tiefroten Niederschlag (Vanino, Hartl, *Ar.* **244**, 217). — $2C_8H_{10}ON_2+H_4Fe(CN)_6+H_2O$. Rotbraune, im auffallenden Licht blau schimmernde Nädelchen (Wurster, Roser, *B.* **12**, 1824). — $3C_8H_{10}ON_2+H_3Fe(CN)_6+2^1/_2H_2O$. Gelbgrüne Nädelchen (Wurster, Roser, *B.* **12**, 1825). — $3C_8H_{10}ON_2+H_3Co(CN)_6$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 185° (Pickard, Kenyon, *Soc.* **91**, 902). — $3C_8H_{10}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 183° (Pickard, Kenyon, *Soc.* **91**, 902). — $2C_8H_{10}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Orangerote Krystalle (Torrey, *Am.* **28**, 115).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus p-Nitroso-dimethylanilin.

Verbindung $C_{17}H_{21}O_2N_5$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. reinem Cyankalium mit der alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Nitroso-dimethylanilin (Lippmann, Fleissner, *M.* **6**, 537). Himbeerrote Krystalle (aus Alkohol); F: 221—222°; leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin; löslich in Salzsäure (Li., Fl.). Wird von Kali erst beim Schmelzen angegriffen (Li., Fl.). Mit salzsaurem Zinnchlorür oder Zinkstaub + HCl entstehen NH_3, Ameisensäure und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Li., Fl.). — Verbindung mit Benzol $2C_{17}H_{21}O_2N_5+C_6H_6$. Braune, mikroskopische Tafeln (aus Benzol). Monoklin (Schrauf, *M.* **8**, 542). Verliert bei 130—140° alles Benzol; zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol (Li., Fl.). — Verbindung mit Nitrobenzol $2C_{17}H_{21}O_2N_5+C_6H_5\cdot NO_2$. Rotbraune, metallglänzende Krystalle (Li., Fl.). — Verbindung mit Toluol $2C_{17}H_{21}O_2N_5+C_6H_5\cdot CH_3$ (Li., Fl.). — Verbindung mit Phenol $2C_{17}H_{21}O_2N_5+C_6H_5\cdot OH$. Krystalle (Li., Fl.). — Verbindungen mit Anilin $3C_{17}H_{21}O_2N_5+C_6H_5\cdot NH_2$ (Li., Fl.). — $2C_{17}H_{21}O_2N_5+C_6H_5\cdot NH_2$. Rotbraune Krystalle (Li., Fl.).

Verbindung $C_{14}H_{14}ON_2$. *B.* Bei längerer Einw. von alkoh. Kalilauge auf p-Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid in alkoh. Lösung (Ehrlich, Sachs, *B.* **32**, 2344). — Farblos. F: 228°. Sehr schwer löslich in Toluol; sehr leicht löslich in Säuren. — Hydrochlorid. F: 238°.

[p-Nitroso-dimethylanilin]-pseudojodmethylat $C_9H_{13}ON_2I = (CH_3)_3NI:C_6H_4:N\cdot O\cdot CH_3$ s. Bd. VII, S. 627.

N.N-Diäthyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-diäthylanilin $C_{10}H_{14}ON_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Diäthylanilin mit Isoamylnitrit in alkoholisch-salzsaurer Lösung unter Kühlung; zur Reinigung scheidet man aus einer ätherischen Lösung der Base mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure das schwefelsaure Salz ab und zersetzt es mit Natriumcarbonat (Kopp, *B.* **8**, 621). — Grüne Prismen (aus Äther); grüne Blättchen (aus Aceton); grüne Prismen mit violettem Oberflächenschimmer (aus Essigester + Ligroin). Monoklin prismatisch (Jaeger, *Z. Kr.* **40**, 140; **42**, 250; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 205). D^{16}: 1,24 (Jae., *Z. Kr.* **42**, 250). F: 84° (Kopp). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Kopp). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Auwers, *Ph. Ch.* **12**, 716; in Naphthalin: Au., *Ph. Ch.* **32**, 53. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin (Lippmann, Fleissner, *M.* **4**, 297). Die elektrolytische Reduktion in konz. Schwefelsäure liefert das — nicht in Substanz isolierte — 2-Amino-5-diäthylamino-phenol (Bayer & Co., D. R. P. 81625; *Frdl.* **4**, 61). Zerfällt beim Kochen mit sehr verd. Natronlauge in p-Nitroso-phenol und Diäthylamin (Kopp). Läßt man 1 Tl. p-Nitroso-diäthylanilin 1—2 Tage mit 4 Tln. Äthylenbromid bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man neben dem Hydrobromid des p-Nitroso-diäthylanilins N.N'-Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) (Torrey, *Am.* **34**, 480). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von p-Nitroso-diäthylanilin mit p-Nitro-benzylchlorid in Gegenwart von 33°/$_0$iger Natronlauge entsteht das p-Diäthylamino-anil des p-Nitro-benzaldehyds $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1769) (Sachs, Barschall, *B.* **35**, 1238). p-Nitroso-diäthylanilin verhält sich gegenüber Verbindungen, die eine mit einem stark sauren

Radikal verbundene Methylgruppe besitzen, z. B. 2.4-Dinitro-toluol, sowie gegen Verbindungen mit sauren Methylengruppen, z. B. Malonitril, analog wie p-Nitroso-dimethylanilin; vgl. die Reaktionen bei diesem, S. 679. p-Nitroso-diäthylanilin findet Verwendung zur Darstellung des Oxazinfarbstoffes Cölestinblau (Syst. No. 4386) (*Schultz, Tab.* No. 641), sowie einer Marke des Azinfarbstoffs Basler Blau (vgl. *Schultz, Tab.* No. 677 Anm.). — $3C_{10}H_{14}ON_2 + 2I$. Hellkupferrote, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 127° (DAFERT, *M.* 4, 505, 507). — $2C_{10}H_{14}ON_2 + 3I$. Schwarze, bläulich flimmernde Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 118,5°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (DAFERT, *M.* 4, 505, 506). — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl$. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-diäthylanilin und trocknem Chlorwasserstoff (KAUFLER, KUNZ, *B.* 42, 390). Gelbes hygroskopisches Pulver. — $2C_{10}H_{14}ON_2 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (KOPP). — Pikrat $C_{10}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (KOPP). — $2C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb (KOPP).

Verbindung $C_{21}H_{29}O_2N_5$. *B.* Beim Kochen von p-Nitroso-diäthylanilin mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Cyankalium und Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 544). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169—171°. — Wird von salzsaurem Zinnchlorür in NH_3, Ameisensäure und N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin zerlegt.

N-Methyl-N-propyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-methylpropylanilin $C_{10}H_{14}ON_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer konz. Lösung von 31 g Natriumnitrit in die Lösung von 60 g Methylpropylanilin in 77,5 g 38%/₀ige Salzsäure unter Kühlung (STOERMER, v. LEPEL, *B.* 29, 2112). — Beim Destillieren mit Natronlange entsteht Methylpropylamin. — $C_{10}H_{14}ON_2 + HCl$. Braungrüne Blättchen (aus absol. Äther). F: 105°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr hygroskopisch.

N.N-Dipropyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-dipropylanilin $C_{12}H_{18}ON_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten salzsauren Lösung von Dipropylanilin mit Natriumnitrit (MANDL, *M.* 7, 99). — Smaragdgrüne Krystalle (aus Ligroin). Triklin pinakoidal (PALLA, *M.* 7, 100; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 212). F: 42°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (M.). — Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Kalilauge in p-Nitrosophenol (Bd. VII, S. 622) und Dipropylamin (M.). — $2C_{12}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Salzsäure) (M.).

Verbindung $C_{25}H_{37}O_2N_5$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. N.N-Dipropyl-4-nitroso-anilin mit der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Cyankalium auf dem Wasserbade (MANDL, *M.* 7, 102). — Rubinrote Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (PALLA, *M.* 7, 102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 74). F: 140°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in siedendem Alkohol und $CHCl_3$; löslich in Salzsäure (M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Salzsäure in NH_3, Ameisensäure und andere Produkte (M.).

N-Phenyl-4-nitroso-anilin, 4-Nitroso-diphenylamin $C_{12}H_{10}ON_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Chinon-anil-oxim $HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_5$, S. 207.

4-Chlor-4'-nitroso-diphenylamin $C_{12}H_9ON_2Cl = ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ ist desmotrop mit Chinon-[4-chlor-anil]-oxim $HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4Cl$, S. 610.

N-Methyl-N-phenyl-4-nitroso-anilin, 4-Nitroso-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{12}ON_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* 40 g Methyldiphenylamin werden in 200 g Salzsäure (D^{17}: 1,165) aufgelöst, die Lösung auf —10° abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 15,2 g Natriumnitrit in 70 g Wasser versetzt (CLOËZ, *C. r.* 124, 898). — Grüne Blättchen (aus Methylalkohol). F: 44° (C.). — Läßt sich lange Zeit unverändert aufbewahren; das Hydrochlorid zersetzt sich dagegen schon nach einigen Stunden (C.). 4-Nitroso-N-methyldiphenylamin liefert mit Gallussäure einen violettblauen Farbstoff (C.). Das Hydrochlorid gibt mit 3-Dimethylamino-phenol einen blauen (C.), mit 3-Diäthylamino-phenol einen grünblauen Oxazinfarbstoff (Soc. St. Denis, D. R. P. 75127; *Frdl.* 3, 394). — Hydrochlorid. Kryst[illegible] (C.).

[illegible]-Salicylal-4-nitroso-anilin, Salicylaldehyd-[4-nitroso-anil] $C_{13}H_{10}O_2N_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 4-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) bei 100° (O. FISCHER, *A.* 286, 153). — Braune Krystalle. Wird bei 235° weich und schmilzt bei 245°. Sehr schwer löslich.

Essigsäure-[4-nitroso-anilid], 4-Nitroso-acetanilid $C_8H_8O_2N_2 = ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Chinon-acetimid-oxim $HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. VII, S. 627.

N-Methyl-4-nitroso-anilinoessigsäure-amid $C_9H_{11}O_2N_3 = ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylanilino-essigsäure-amid in 20%/₀iger Salzsäure mit Natriumnitrit unter starker Kühlung (WARUNIS, SACHS, *B.* 37, 2638). — Krystalle (aus Wasser). F: 179°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Läßt sich mit Verbindungen, die saure Methylengruppen enthalten, zu Azomethinkörpern kondensieren, z. B. mit Malonitril zu der Verbindung $(NC)_2C:N\cdot C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 1773).

N-Methyl-4-nitroso-anilinoessigsäure-nitril $C_9H_9ON_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von Methylanilino-essigsäure-nitril in $20^0/_0$iger Salzsäure mit Natriumnitrit unter Kühlung (SACHS, WARUNIS, *B.* **37**, 2637). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114° bis 116°. — Kondensiert sich mit 4-Nitro-benzylcyanid zu der Verbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN)$: $N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ (Syst. No. 1773).

α-[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-propionsäure-amid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natriumnitrit in die verdünnte salzsaure Lösung von α-Methylanilino-propionsäure-amid unter Kühlung (SACHS, KRAFT, *B.* **36**, 761). — Gelbgrüne, sechsseitige Prismen (aus viel Benzol). F: 159,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Äther. — Kondensiert sich mit Benzylcyanid zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot C(CN):N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 1773), analog verläuft die Kondensation mit 4-Nitro-benzylcyanid und mit Malonitril.

α-[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-propionsäure-nitril $C_{10}H_{11}ON_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Auf Zusatz von Natriumnitritlösung zur verdünnt salzsauren Lösung von α-Methylanilino-propionsäure-nitril (SACHS, KRAFT, *B.* **36**, 759). — Grasgrüne Spieße. F: 75,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert durch Kondensation mit 4-Nitro-benzylcyanid die Verbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ (Syst. No. 1773), mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) die Verbindung

$$C_6H_5 \cdot N\left\langle\begin{array}{l} CO - C:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CN \\ N \; : \; C \cdot CH_3 \end{array}\right. \quad \text{(Syst. No. 3588).}$$

N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2-]_2$ ist desmotrop mit Äthylen-bis-[chinon-imid-oxim] $HO \cdot N:C_6H_4:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$, Bd. VII, S. 627.

trans-α-[4-Nitroso-anilino]-γ-benzoylanilino-α-butylen $C_{23}H_{21}O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehenlassen von trans-γ-Benzoylanilino-α-phenylnitrosamino-α-butylen (S. 585), gelöst in absol. Alkohol, mit gesättigter alkoh. Salzsäure (EIBNER, *A.* **318**, 64, 81). — Grasgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 217°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol. — Bei der Reduktion entstehen Tetrahydrochinaldin, Benzoesäure und p-Phenylendiamin.

N-Nitroso-N-methyl-4-nitroso-anilin, N-Methyl-N.4-dinitroso-anilin, Methyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem N-Methyl-4-nitroso-anilin (Bd. VII, S. 626) und Natriumnitrit (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2992). Entsteht auch neben N-Methyl-4-nitroso-anilin beim Versetzen einer Lösung von Methylanilin in alkoh. Salzsäure mit Natriumnitrit (F., H.). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 101°. — Wird durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,3) zu N-Nitroso-N-methyl-4-nitro-anilin oxydiert.

N-Nitroso-N-äthyl-4-nitroso-anilin, N-Äthyl-N.4-dinitroso-anilin, Äthyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-4-nitroso-anilin (Bd. VII, S. 626) in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ (O. FISCHER, *A.* **286**, 157). — Hellgrüne Spieße (aus Alkohol + Wasser). F: 81—82°. — Wird in alkoh. Lösung durch Natriumamalgam in 4.4'-Bis-[äthylnitrosamino]-azoxybenzol (Syst. No. 2216) übergeführt.

N-Nitroso-N-propyl-4-nitroso-anilin, N-Propyl-N.4-dinitroso-anilin, Propyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{11}O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnt salzsauren Lösung von N-Propyl-4-nitroso-anilin (Bd. VII, S. 627) mit konz. Natriumnitritlösung (WACKER, *A.* **243**, 293). — Hellgrüne, mikroskopische Säulen (aus Alkohol + Wasser). F: 69°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Nitroso-N-isobutyl-4-nitroso-anilin, N-Isobutyl-N.4-dinitroso-anilin, Isobutyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin $C_{10}H_{13}O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Hellgrüne Blättchen; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (WACKER, *A.* **243**, 298).

N-Nitroso-N-phenyl-4-nitroso-anilin, N.4-Dinitroso-diphenylamin, Phenyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_9O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt allmählich die Lösung von 4 Tln. Natriumnitrit in 24 Tln. Wasser in eine abgekühlte Lösung von 11 Tln. 4-Nitroso-diphenylamin (S. 207) in 70 Tln. Alkohol und 8 Tln. konz. Salzsäure ein (IKUTA, *A.* **243**, 276). — Gelbgrüne Blättchen (aus Äther). Schmilzt gegen 98° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Durch alkoh. Salzsäure wird 4-Nitroso-diphenylamin zurückgebildet.

Essigsäure-[2-chlor-4-nitroso-anilid], 2-Chlor-4-nitroso-acetanilid $C_8H_7O_2N_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO$ ist desmotrop mit 2-Chlor-chinon-acetimid-(1)-oxim-(4) $CH_3 \cdot CO \cdot N:C_6H_3Cl:N \cdot OH$, Bd. VII, S. 632.

N.N-Dimethyl-3-chlor-4-nitroso-anilin $C_8H_9ON_2Cl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen einer konzentriert salzsauren Lösung von N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin mit einer wäßr. Lösung von Natriumnitrit unter Kühlung (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 25). — $C_8H_9ON_2Cl + HCl$. Goldgelbe Nadeln (J.) oder Blättchen (VOM BAUR, STAEDEL, *B.* **16**, 33). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure (J.). Gibt mit β-Naphthol einen blauen Farbstoff (J.).

N.N-Diäthyl-3-chlor-4-nitroso-anilin $C_{10}H_{13}ON_2Cl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot N(C_2H_5)_2$. Dunkelgrünes Pulver. F: 76—77°; löst sich in Alkohol mit gelber Farbe (BAYER & Co., D. R. P. 198508; *C.* **1908 I**, 2118). Gibt mit Gallussäureamid einen grünblauen Gallocyaninfarbstoff (B. & Co.).

f) Nitro-Derivate.

2-Nitro-anilin, o-Nitranilin $C_6H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus Anilin, in der 6—8-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst, beim Versetzen mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure unter starker Kühlung, neben 3- und 4-Nitro-anilin; beim Verdünnen mit Eiswasser fällt 2-Nitro-anilin aus, während die Isomeren in Lösung bleiben (BRUNS, *B.* **28**, 1954). Aus Anilinnitrat mit Essigsäureanhydrid, neben anderen Verbindungen (HOFF, *A.* **311**, 101). 2-Nitro-anilin entsteht in beträchtlicher Menge durch Nitrierung von Benzalanilin in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid und Kochen des Reaktionsproduktes nach Zusatz von Wasser mit Salzsäure (SCHWALBE, *B.* **35**, 3302; vgl. *C.* **1903 I**, 231). Bei Behandlung von Acetanilid mit Acetylnitrat bildet sich als einziges Reaktionsprodukt 2-Nitro-acetanilid (PICTET, KHOTINSKY, *B.* **40**, 1165); dieses wird durch kalte Kalilauge rasch in 2-Nitro-anilin übergeführt (KLEEMANN, *B.* **19**, 336). Man behandelt Acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,464—1,465) (KÖRNER, *G.* **4**, 318; *J.* **1875**, 344; REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 320) oder mit Salpetersäure (D: 1,475—1,478) (WEIDA, *Am.* **19**, 547), verseift das entstandene Gemisch von 2-Nitro-acetanilid und 4-Nitro-acetanilid mit Kalilauge und destilliert mit Wasserdampf, mit dem nur 2-Nitro-anilin flüchtig ist (KÖ.; RE., GR.; W.). Man verseift Benzoesäure-[2-nitro-anilid], erhalten durch Nitrierung von Benzanilid und Trennung von den Isomeren (vgl. S. 692), mit Kalilauge (HÜBNER, *A.* **208**, 301). Man trägt Benzanilid in Salpetersäure (D^{14}: 1,45) ein und behandelt das Gemisch der entstandenen isomeren Benzoesäure-nitroanilide nach Zusatz von Alkalilauge mit Wasserdampf, wobei im wesentlichen nur 2-Nitro-anilin mit den Wasserdämpfen übergeht (HÜBNER, *A.* **208**, 292, 302; LELLMANN, *A.* **221**, 6). Aus Phenylnitramin (Syst. No. 2219) durch Erwärmen auf 97—98° oder besser durch Lösen in starker Salzsäure unter Kühlung, neben anderen Produkten (BAMBERGER, LANDSTEINER, *B.* **26**, 488, 490). Aus 2-Brom-1-nitro-benzol bei 10—15-stdg. Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 180—190° (WALKER, ZINCKE, *B.* **5**, 114, 115). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von o-Dinitro-benzol mit alkoh. Schwefelammon (RINNE, ZINCKE, *B.* **7**, 1374; KÖRNER, *G.* **4**, 358; *J.* **1875**, 345; BLANKSMA, *R.* **20**, 126), alkoh. Kaliumhydrosulfidlösung (LAUBENHEIMER, *B.* **11**, 1156 Anm.), alkoh. Natriumsulfid oder Natriumdisulfid (BLANKSMA, *R.* **28**, 110). Aus o-Dinitro-benzol beim Erhitzen mit wäßrigem oder methylalkoholischem Ammoniak auf 100° (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 131) oder mit äthylalkoholischem Ammoniak auf 100—110° (LAUBENHEIMER, *B.* **11**, 1155). Bei 16-stdg. Erhitzen von je 12 g 2-Nitro-phenol mit 20 ccm 35%igem wäßr. Ammoniak auf 160—170° (MERZ, RIS, *B.* **19**, 1751). Aus 2-Nitro-anisol beim Erhitzen mit überschüssigem wäßr. Ammoniak auf 200° (SALKOWSKI, *A.* **174**, 278). Aus 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit konz. Salzsäure (D: 1,2) im Druckrohr auf 170—180° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 295). Beim Erwärmen von o-Phenylendiamin mit überschüssiger Na_2O_2-Lösung (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3084).

Darstellung. Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck (G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers; 4. Aufl. Bd. I. E. FERBER, Die Rohmaterialien [Braunschweig 1926], S. 182). — Man löst 45 g Acetanilid und 34 g Essigsäureanhydrid in 22 g Eisessig, fügt unter Kühlung eine Mischung von 23 g Salpetersäure (D: 1,5), 1 g Harnstoff und 23 g Eisessig hinzu, läßt mindestens 24 Stdn. stehen und fällt das Gemisch von 2- und 4-Nitro-acetanilid mit Wasser aus. Man verreibt das Reaktionsprodukt mit einem auf 0° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. Kalilauge (50%ig), 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol, saugt vom ungelösten 4-Nitro-acetanilid ab und läßt das Filtrat 24 Stdn. stehen, wobei sich 2-Nitro-anilin abscheidet (WITT, UTERMANN, *B.* **39**, 3903; vgl. WITT, WITTE, *B.* **41**, 3090 Anm.). — Man löst 40 Tle. Acetanilid bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur in 20 Tln. Schwefelsäure (66° Bé), versetzt allmählich bei 40—50° mit einem Gemisch von 36 Tln. Salpetersäure (36—37° Bé) und 40 Tln. Schwefelsäure (66° Bé), verdünnt am nächsten Tage mit 200 Tln. heißem Wasser und verseift das ausgeschiedene Gemisch von 2-Nitro- und 4-Nitro-acetanilid durch Einleiten von Wasserdampf oder durch Erhitzen auf dem Wasserbade; nachdem auf 50° abgekühlt ist, gießt man auf 200 Tle. Eis, um das 2-Nitro-anilin auszufällen (POKORNÝ, *Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse* **64**, 280; *C.* **1894 II**,

556). — Man erwärmt 1 Tl. Acetanilid mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (18—20% Anhydridgehalt) bis zur völligen Alkalilöslichkeit auf dem Wasserbade, versetzt mit 2 Tln. Schwefelsäure und dann, die Temperatur auf ca. 0° haltend, mit der berechneten Menge Salpetersäure. die mit dem gleichen Vol. Schwefelsäure versetzt ist (NIETZKI, LERCH, *B.* **21**, 3220; TURNER. *B.* **25**, 986). Zum Reaktionsgemisch fügt man so viel Wasser, daß der Siedepunkt bei 168° liegt, kocht 1—2 Stdn., fällt mit Wasser und Lauge das 2-Nitro-anilin aus und treibt es mit überhitztem Wasserdampf über (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 150; vgl. TU.). — Man führt Oxanilid durch Erwärmen mit der 6-fachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé auf dem Wasserbade in Oxanilid-disulfonsäure-(4.4′) über (WÜLFING, D. R. P. 65212; *Frdl.* **3**, 44; vgl. BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 16), wandelt diese durch allmählichen Zusatz eines Gemisches von Salpetersäure (D: 1,44) mit der gleichen Menge Schwefelsäure zu dem auf 40—50° abgekühlten Sulfurierungsgemich in 2.2′-Dinitro-oxanilid-disulfonsäure-(4.4′) um (WÜ., D. R. P. 65212) und spaltet letztere, indem man zur Reaktionsmasse so viel Wasser setzt, daß die Flüssigkeit bei 120—150° kocht, und dann einige Stunden unter Rückfluß sieden läßt (WÜ., D. R. P. 66060; *Frdl.* **3**, 45).

Goldgelbe Blättchen oder dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser), Säulen (aus einem Gemisch von Aceton, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 113; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 180). F: 71,5° (KÖRNER, *G.* **4**, 359). D^{15}: 1,442 (JAE.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, leicht in Alkohol, Chloroform und sehr leicht in Äther (HÜBNER, *A.* **208**, 301). 1 l Wasser löst bei 25° 0,0091 Mol (LÖWENHERZ. *Ph. Ch.* **25**, 407), 0,00948 Mol 2-Nitro-anilin (GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 461). 100 ccm 95%iger Alkohol lösen bei 15° 15,848 g (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**. 1766). Löslichkeit in Benzol, Nitrobenzol und Acetylendibromid: BOGOJAWLENSKI, BOGOLJUBOW, WINOGRADOW, *C.* **1907** I, 1738. Wärmetönung beim Lösen von 2-Nitro-anilin in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1028. Kryoskopisches Verhalten von 2-Nitro-anilin in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 452, in Nitrobenzol: GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **8**, II, 61. Schmelzkurven der Gemische von 2-Nitro- und 3-Nitro-anilin und von 2-Nitro- und 4-Nitro-anilin: TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 822, 1764. Die alkoh. Lösung von 2-Nitro-anilin zeigt bei niedriger Temperatur (flüssige Luft) kurze, aber intensive goldgelbe Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,56 \times 10^{-14}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**. 1726), $1,5 \times 10^{-14}$ (bestimmt durch den aus der Löslichkeitserhöhung der Base bei Salzsäurezusatz ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (LÖW.; GO., IN., *Ph. Ch.* **48**, 461). Das Hydrochlorid des 2-Nitro-anilins wird durch Wasser rascher dissoziert als die Hydrochloride des 3-Nitro- und 4-Nitro-anilins (LELLMANN, *B.* **17**, 2719). 2-Nitro-anilin bindet bei —75° 3 Moleküle HCl (KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4379). Verbindet sich nicht mit H_3PO_4 (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 245). Absorption von Ammoniak durch 2-Nitro-anilin: HANTZSCH, WAGNER, *Ph. Ch.* **61**, 482. Die alkoh. Lösung des 2-Nitro-anilins färbt sich auf Zusatz von alkoh. Kali blutrot (HIRSCH, *B.* **36**, 1899).

2-Nitro-anilin gibt in Benzollösung mit Natriumhypochloritlösung 2.2′-Dinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) (MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2714, 2715). Liefert bei der Oxydation mit schwefelsäurehaltiger Sulfomonopersäurelösung als Hauptprodukt 2-Nitroso-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 256), daneben geringe Mengen 1.2-Dinitro-benzol und 2.2′-Dinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3803). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat o-Phenylendiamin (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 339). o-Phenylendiamin entsteht ferner aus 2-Nitro-anilin beim Kochen in wäßr. Lösung mit Zinkstaub (BAMBERGER, *B.* **28**, 250), beim Behandeln mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung (HINSBERG, KÖNIG, *B.* **28**, 2947), bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE. SINTENIS, *B.* **6**, 123; KÖRNER, *G.* **4**, 320; *J.* **1875**, 345; HÜBNER, *A.* **209**, 361), bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 449; GOL., SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 23). Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure GOL., ING.; GOL., SUNDE. Reduktion zu o-Phenylendiamin mit alkal. Zinnoxydullösung und Geschwindigkeit dieser Reduktion: GOL., ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 400, 424. Reduktion zu o-Phenylendiamin erfolgt auch bei Behandlung von 2-Nitro-anilin in Alkohol mit NaOH und Natriumhydrosulfit (BORSCHE, *C.* **1909** II, 1550). Behandelt man 2-Nitro-anilin mit N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform, so entsteht 4-Chlor-2-nitro-anilin (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). 2-Nitro-anilin liefert, in konz. Salzsäure gelöst, beim Einleiten von Chlor 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (LANGER, *A.* **215**, 111). Gibt beim Bromieren in verd. Salzsäure (KÖRNER, *G.* **4**, 346, 348; *J.* **1875**, 346) oder in Eisessig (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 149) 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin. Liefert mit der äquimolekularen Menge Chlorjod in Eisessig-Lösung 4-Jod-2-nitro-anilin (BRENANS, *C. r.* **135**, 178). Wird salpetersaures 2-Nitro-anilin in der Kälte mit Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht 2-Nitro-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (HOFF, *A.* **311**, 107). 2-Nitro-anilin gibt in Schwefelsäuremonohydrat mit einer Lösung von KNO_3 in Schwefelsäuremonohydrat bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur

Pikramid (S. 763), etwas Pikrinsäure (Bd. VI, S. 265) und 2.4.6-Trinitro-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3090). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Nitro-anilin und Methyljodid im Druckrohr auf 120—130° erhält man N-Methyl-2-nitro-anilin, N.N-Dimethyl-2-nitro-anilin und Trimethyl-[2-nitro-phenyl]-ammoniumperjodid (FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 634; vgl. O. FISCHER, BUSCH, *B.* **24**, 2682 Anm.; BAMBERGER, *B.* **27**, 378; O. FISCHER, VEIEL, *B.* **38**, 321). Durch Erhitzen von 2-Nitro-anilin mit überschüssigem Methyljodid unter Zusatz von Methylalkohol im Druckrohr auf 130—140° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge wird N.N-Dimethyl-2-nitro-anilin erhalten (BA., TSCHIRNER, *B.* **32**, 1902). 2-Nitro-anilin liefert mit Äthylenbromid und Natriumacetat bei ca. 150° in sehr geringer Menge N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-äthylendiamin (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5015). Gibt beim Erwärmen mit Pentamethylendibromid in methylalkoholischer Lösung N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-pentamethylendiamin (S. 696) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 855). Liefert beim Erhitzen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* **13**, 673) oder mit Glycerin Schwefelsäure und Arsensäure (KNÜPPEL, *B.* **29**, 705) 8-Nitro-chinolin (Syst. No. 3077). 2-Nitro-anilin bildet mit Chinon in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die additionellen Verbindungen $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_6H_4O_2$ und $2 O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_6H_4O_2$ (s. u.) (HEBEBRAND, *B.* **15**, 1976); erhitzt man aber 2,5 Tle. 2-Nitro-anilin mit 3 Tln. Chinon in Eisessig, so erhält man 2.5-Bis-[2-nitro-anilino]-chinon (Syst. No. 1874) (LEICESTER, *B.* **23**, 2794; *Chem. N.* **74**, 236). Mit Chlorchinonen gibt 2-Nitro-anilin keine additionellen Verbindungen (NIEMEYER, *A.* **228**, 322). Bei langem Erhitzen von Chloressigsäure mit 2-Nitro-anilin und wasserfreiem Natriumacetat auf 150° entsteht wenig N-[2-Nitro-phenyl]-glycin (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5016). Beim Erhitzen von 2-Nitro-anilin mit α-Brom-propionsäure-äthylester im Druckrohr auf 160—170° erhält man wenig α-[2-Nitro-anilino]-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2764; **31**, 3026). Kaliumcyanat wirkt auf 2-Nitro-anilin in Eisessig nicht ein (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 280). Beim Erhitzen von Kohlensäure-diphenylester mit 2-Nitro-anilin konnte kein N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-harnstoff erhalten werden (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 156). 2-Nitro-anilin bleibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol oder Eisessig unverändert (BORSCHE, *B.* **41**, 3888, 3893). Gibt mit α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) in siedendem Eisessig 2-Methyl-5-phenyl-1-[2-nitro-phenyl]-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5012). Verwendung von 2-Nitro-anilin zur Herstellung von Rhodaminfarbstoffen: Höchster Farbw. D. R. P. 88675; *Frdl.* **4**, 244. — Giftwirkung des 2-Nitro-anilins: GIBBS, HARE, *Am.* **11**, 441.

$(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2Hg$. *B.* Man versetzt eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wäßr. Lösung des 2-Nitro-anilins mit einer wäßr. Lösung von $^1/_2$ Mol.-Gew. Mercurinitrat und dann allmählich mit konz. Kalilauge im Überschuß (JACKSON, PEAKES, *Am.* **39**, 571). — Hellrotes, voluminöses Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_6O_2N_2 + 3 HF + H_2O$. Sechs- und achtseitige gelbe Platten (aus wäßr. Fluorwasserstoffsäure), hellgelbe Nadeln (aus alkoh. Fluorwasserstoffsäure) (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 50). — $C_6H_6O_2N_2 + HCl$. Blättchen. Unlöslich in Benzol und Petroläther; gibt an Wasser oder Alkohol alle Säure ab; ebenso beim Erhitzen für sich auf 155° (LELLMANN, *A.* **221**, 16).

Verbindungen des 2-Nitro-anilins mit Chinon $2C_6H_6O_2N_2 + C_6H_4O_2$. *B.* Durch Vermischen der berechneten Mengen der Komponenten in Benzol (HEBEBRAND, *B.* **15**, 1976). Rote Krystalle. F: 94—97°. — $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_4O_2$. Bildung gleich der der vorangehenden Verbindung (HE.). Rote Krystalle. F: 94—97°.

N-Methyl-2-nitro-anilin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und Methylamin in alkoh. Lösung bei 160° (BLANKSMA, *R.* **21**, 272). Bei 4—5-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Brom-1-nitro-benzol mit 2 Mol.-Gew. Methylamin und Alkohol unter Druck auf 150° (KEHRMANN, MESSINGER, *J. pr.* [2] **46**, 565). Aus Äthylenglykol-bis-[2-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 219) und alkoh. Methylamin im geschlossenen Rohr bei 140° (HEMPEL, *J. pr.* [2] **41**, 164). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Nitro-anilin und Methyljodid im Druckrohr auf 110° (O. FISCHER, BUSCH, *B.* **24**, 2682 Anm.; O. FI., VEIEL, *B.* **38**, 321) oder unter Zusatz von Methylalkohol auf 125—130° (BAMBERGER, *B.* **27**, 378); als Nebenprodukte entstehen etwas N.N-Dimethyl-2-nitro-anilin und Trimethyl-[2-nitro-phenyl]-ammoniumperjodid (FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 634). Beim Kochen von N-Nitro-N-methyl-anilin (S. 586) mit verd. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (BA., *B.* **27**, 368). — Rote Nadeln mit bläulich violettem Reflex (aus Petroläther). Krystallographisches: GRUBENMANN, *B.* **27**, 370. F: 26—28° (H.), 34° (K., M.), 35° (BL.), 35—36° (BA.), 37° (O. FI., V.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln (BA.). Farblos löslich in konz. Säuren; auf Zusatz von Wasser scheidet sich N-Methyl-2-nitro-anilin in gelben Krystallen ab (BA.). — Sulfat. In absol. Alkohol leicht löslich (FR.).

N.N-Dimethyl-2-nitro-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin, bei der Einw. von verdünnter Salpetersäure auf Dimethylanilin in Gegenwart von viel verd. Schwefelsäure (PINNOW, *B.* **32**, 1666). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd (S. 156), neben anderen Produkten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1897, 1902). Beim Methylieren von 2-Nitro-anilin mit Methyljodid (FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 636; BA., TSCH.). — *Darst.* Aus rohem o-Dinitro-benzol (Rückstände der technischen Darstellung des m-Dinitro-benzols) durch kurzes Erwärmen mit Dimethylaminlösung und Alkohol (FR.). — Bewegliches, orangegelbes Öl, das bei -20^0 zu gelbroten Krystallen erstarrt; Kp_{30-38}: 151—153° (BA., TSCH.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. mäßig löslich in Wasser, sonst sehr leicht löslich (BA., TSCH.). Reagiert weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden oder Diazoverbindungen (FR.). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nadeln, die sich, rasch erhitzt, bei 173—174° zersetzen; leicht löslich in Wasser (unter teilweiser Dissoziation mit orangegelber Farbe), leicht löslich in $CHCl_3$ und heißem Alkohol (BA., TSCH.). — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 102—103,5°; sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol und Äther (PI.). — $2C_8H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (FR.).

Trimethyl-[2-nitro-phenyl]-ammoniumperjodid $C_9H_{13}O_2N_2I_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I + 2I$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Nitro-anilin und Methyljodid im Druckrohr auf 120—130°, neben anderen Produkten (FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 635). — Jodähnliche Tafeln.

N-Äthyl-2-nitro-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylenglykol-bis-[2-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 219) mit alkoh. Äthylamin im geschlossenen Rohr auf 140° (HEMPEL, *J. pr.* [2] **41**, 163). — Rotes Öl. Nicht destillierbar.

N-Phenyl-2-nitro-anilin, 2-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Brom-1-nitro-benzol mit überschüssigem Anilin (SCHÖPFF, *B.* **23**, 1840). Beim Kochen von rohem o-Dinitro-benzol (Rückstände von der technischen Darstellung des m-Dinitro-benzols) mit Anilin (BETTENHAUSEN-MARQUARDT & SCHULZ, D. R. P. 72253; *Frdl.* **3**, 46). Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 100) mit Anilin bei Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, NADAI, *B.* **41**, 1872; ULLMANN, D. R. P. 194951; *C.* **1908** I, 1115). Durch Kochen von 2-Nitro-anilin mit Brombenzol und Kaliumcarbonat bei Gegenwart von etwas Kupferjodür (GOLDBERG, SISSOEFF, *B.* **40**, 4545); zweckmäßig unter Zusatz von etwas Jodbenzol und von Nitrobenzol als Lösungsmittel (G., D. R. P. 187870; *C.* **1907** II, 1465). Durch 15—20 minutenlanges Kochen von 5 g N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin, erhalten neben N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin bei der Nitrierung von N-Nitroso-diphenylamin in Eisessig, mit der 10-fachen Menge $3^0/_0$iger alkoh. Schwefelsäure (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1174). Aus 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) durch 3-stdg. Erhitzen mit dem 10-fachen Gew. konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3796). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). Rhombisch bipyramidal (FOCK, *B.* **23**, 1841; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 49). F: 75° (SCHÖ.), 75,5° (U., N.).

4'-Chlor-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Man erhitzt 2-Chlor-1-nitro-benzol, 4-Chlor-anilin und wasserfreies Natriumacetat 10 Stdn. auf 170—190°, säuert an und destilliert mit Wasserdampf unverändertes Chlornitrobenzol ab (WILBERG, *B.* **35**, 957 Anm.). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 145,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

2.2'-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2NH$. *B.* Neben 2.4'-Dinitro-diphenylamin durch Erhitzen einer Lösung von 20 g N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin in 120 g $80^0/_0$iger Essigsäure auf dem Wasserbade, wobei 2.4'-Dinitro-diphenylamin auskrystallisiert, während sich 2.2'-Dinitro-diphenylamin beim Erkalten der Mutterlauge abscheidet (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1179). Neben dem 2.4'-Dinitro-diphenylamin durch 2-stdg. Kochen des Gemisches von N-Nitroso-2.2'- und N-Nitroso-2.4'-dinitro-diphenylamin, welches durch Nitrierung von N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin mit HNO_3 in Eisessig entsteht, mit Alkohol oder Methylalkohol; man trennt die beiden auskrystallisierenden Dinitrodiphenylamine durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol, Alkohol oder Eisessig (J., *Bl.* [3] **33**, 1175, 1179). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol, Methylalkohol oder Aceton). F: 166—167°. Leicht löslich, ausgenommen in kaltem Aceton, in dem es zu $3,89^0/_0$ löslich ist. Geht beim Auflösen in einer $20^0/_0$igen essigsauren Lösung von HNO_3 (40° Bé) in 2.4.2'-Trinitro-diphenylamin, in Gegenwart von $10^0/_0$ N-Nitroso-diphenylamin oder N-Nitroso-2.2'-dinitro-diphenylamin in 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin über.

N.N'-Methylen-bis-[2-nitro-anilin], Bis-[2-nitro-anilino]-methan $C_{13}H_{12}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Man versetzt eine fast siedende Lösung von 2-Nitro-anilin in 5—$10^0/_0$igem Alkohol mit einer $40^0/_0$igen Lösung von überschüssigem Formaldehyd (PULVERMACHER, *B.* **25**, 2764; **26**, 955). — *Darst.* 100 g 2-Nitro-anilin werden in einem Gemisch von je 1 l Alkohol und Wasser unter Erwärmen gelöst; nach Zugabe von 50 g $40^0/_0$iger Form-

aldehydlösung wird langsam 1 l Flüssigkeit abdestilliert, wobei sich das N.N'-Methylen-bis-[2-nitro-anilin] fast quantitativ abscheidet (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 252). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 195°; unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser, löslich in Äther (PU.). — Wird von konz. Salzsäure in 3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenylmethan verwandelt, wobei zunächst Spaltung in polymeren Anhydro-3-nitro-4-amino-benzylalkohol $\left(O_2N\cdot C_6H_3\langle{NH \atop CH_2}\rangle\right)_x$ (Syst. No. 1855) und 2-Nitro-anilin, dann Wiedervereinigung dieser Spaltungsprodukte eintritt (J. M., R.).

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_3$. *B.* 5 g 2-Nitro-anilin werden in 75 ccm Benzol suspendiert und 5 g Chloral zugefügt (WHEELER, WELLER, *Am. Soc.* **24**, 1063). — Gelbe, durchscheinende, rechtwinklige Platten (aus Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Aceton, Chloroform, Benzol. Wird von Wasser nicht zersetzt und ist in heißer Salzsäure unlöslich.

Verbindung aus 2-Nitro-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_7N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus N-Thionyl-2-nitro-anilin, 2-Nitro-anilin und Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **274**, 226). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (M.).

3-[2-Nitro-phenyliminomethyl]-d-campher bzw. 3-[2-Nitro-anilinomethylen]-d-campher $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{CO \atop C:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) in Alkohol und 2-Nitro-anilin in 30%/₀iger Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **95**, 182). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Schwer löslich in Alkohol. $[\alpha_D]$: +288,1° (in Benzol; 0,084 g Substanz in 20 ccm der Lösung).

Ameisensäure-[2-nitro-anilid], 2-Nitro-formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von Ameisensäure mit 2-Nitro-anilin (HÜBNER, *A.* **209**, 369). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, CS_2, sehr leicht in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, weniger löslich in Petroläther (H.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 459. Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402.

N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Orthoameisensäure-triäthylester und 2-Nitro-anilin bei 150—160° (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 430). — Nadeln. F: 124—125°.

Essigsäure-[2-nitro-anilid], 2-Nitro-acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Als einziges Reaktionsprodukt bei der Einw. von Acetylnitrat (Bd. II, S. 171) auf Acetanilid (PICTET, KHOTINSKY, *C. r.* **144**, 212; *B.* **40**, 1165). In geringer Menge aus Acetanilid und Diacetylorthosalpetersäure (Bd. II, S. 171) neben 4-Nitro-acetanilid (PICTET, *C.* **1903** II, 1109). Aus 2-Nitro-anilin beim Kochen mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig (HOLLEMAN, SLUITER, *R.* **25**, 210) oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid (HÜBNER, *A.* **209**, 352). Eine weitere Bildung s. auch im Artikel 2-Nitro-anilin. — Blättchen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **44**, 563; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 233). F: 92° bis 93° (HÜ.), 94° (HOLLEMAN, SLUITER, *R.* **25**, 210). D^{15}: 1,419 (JAE.). Mäßig löslich in Wasser von 15—30°, leicht in kochendem Wasser; zerfließt in $CHCl_3$ und absol. Alkohol (HÜ.); leicht löslich in kalter 10%/₀iger Kalilauge (WITT, UTERMANN, *B.* **39**, 3903). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 459. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung als Hauptprodukt o-Azoacetanilid (Syst. No. 2172), geringe Mengen o-Azoxyacetanilid (Syst. No. 2216), 2-Methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474) und o-Phenylendiamin (BRAND, STOHR, *B.* **39**, 4059, 4061). Bei der elektrolytischen Reduktion in mineralsaurer Lösung entsteht als Hauptprodukt o-Phenylendiamin, daneben o-Azoacetanilid und etwas o-Azoxyacetanilid, in stark essigsaurer als Hauptprodukt 2-Methyl-benzimidazol neben o-Phenylendiamin und in fast neutraler Lösung (nicht isoliertes) 2-Hydroxylamino-acetanilid neben o-Azoxyacetanilid und o-Azoacetanilid (BR., ST., *B.* **39**, 4060, 4062; vgl. BR., *B.* **38**, 3078). 2-Nitro-acetanilid gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bei 5—10° N-Acetyl-o-phenylendiamin (Syst. No. 1750) (LEUCHS, *B.* **40**, 1084), mit Zinn und Eisessig 2-Methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474) (HÜ.). Wird die Reduktion in Eisessiglösung durch allmähliches Zugeben von Zinkstaub unter heftigem Rühren und Vermeiden einer Temperaturerhöhung ausgeführt, so entsteht neben anderen Produkten in geringerer Menge o-Azoacetanilid (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **39**, 742; *C.* **1906** II, 511). 2-Nitro-acetanilid wird durch Kalilauge zu 2-Nitro-anilin verseift (KÖRNER, *G.* **4**, 318; *J.* **1875**, 344; KLEEMANN, *B.* **19**, 336). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402.

Trichloressigsäure-[2-nitro-anilid] $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2-Nitro-anilin und Trichloracetylchlorid in Äther

(L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, *B.* **40**, 1735). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N.N-Diacetyl-2-nitro-anilin, N-[2-Nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 2-Nitro-anilin mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. Ziemlich löslich in Alkohol.

Propionsäure-[2-nitro-anilid] $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und Propionsäurechlorid in der Wärme (SMITH, *Am.* **6**, 172). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 63°. Löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol.

α-Brom-propionsäure-[2-nitro-anilid] $C_9H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und α-Brom-propionsäure-bromid in Benzol (BISCHOFF, *B.* **31**, 3237). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 62°.

α-Brom-buttersäure-[2-nitro-anilid] $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem α-Brom-propionsäure-[2-nitro-anilid] (BISCHOFF, *B.* **31**, 3238). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 47°.

α-Brom-isobuttersäure-[2-nitro-anilid] $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Analog dem α-Brom-propionsäure-[2-nitro-anilid] (BI.). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°.

α-Brom-isovaleriansäure-[2-nitro-anilid] $C_{11}H_{13}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem α-Brom-propionsäure-[2-nitro-anilid] (BI.). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52,5°.

Benzoesäure-[2-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Benzoylieren von 2-Nitro-anilin in Pyridin (O. FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 432). Entsteht, neben dem 4-Nitro-anilid und dem gewöhnlich nur in geringen Mengen auftretendem 3-Nitro-anilid der Benzoesäure, beim Nitrieren von Benzanilid (HÜBNER, *A.* **208**, 292, 301). — *Darst.* In 100 g auf 4—6° abgekühlte Salpetersäure (D^{14}: 1,45) werden allmählich 10 g Benzanilid eingetragen, die Lösung sogleich in etwa 500 ccm Wasser von 12—14° gegossen, der häufig mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen mit kaltem Benzol zu einem sehr dünnen Brei angerieben; nach kurzem Stehen wird die Lösung, welche nur Benzoesäure-[2-nitro-anilid] enthält, abfiltriert (HÜ., *A.* **208**, 293). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (HÜ.), 98° (O. FI., RÖ.). Kaum löslich in kaltem, sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther (HÜ.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 539. — Liefert mit Zinn und konz. Salzsäure 2-Phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) (HÜ.). Bei der Reduktion mit Zink und Ammoniak entsteht o-Azoxybenzanilid (Syst. No. 2216) (MIXTER, *Am.* **3**, 26). Liefert beim Kochen mit starker Kalilauge 2-Nitro-anilin und 2-Nitro-phenol (HÜ.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402.

Benzoesäure-[2-nitro-anilid]-oxim $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid (S. 693) und $NH_2 \cdot OH$ (LEY, *B.* **31**, 242). — Gelbe Blättchen. F: 187° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Ligroin. Färbt sich beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge intensiv rot.

2-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-benzoylchlorid mit 2-Nitro-anilin (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1463). — Nadeln (aus Eisessig). F: 167—168°; sehr wenig löslich in den meisten organischen Solvenzien; löslich in Alkalilaugen (v. N.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 540. — Wandelt sich am Licht in eine braune Masse um, welche eine aus Alkohol in roten Nädelchen krystallisierende, bei ca. 133—136° schmelzende Verbindung enthält (v. N.). 2-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] liefert bei der Reduktion je nach den Versuchsbedingungen Anthranilsäure-[2-amino-anilid] (Syst. No. 1892) und 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) (v. N.; MIKLASZEWSKI, v. N., *B.* **34**, 2957).

3-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-benzoylchlorid mit 2-Nitro-anilin (MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2958). — Hellgelbe Nadeln. F: 138°. Ziemlich schwer löslich in Toluol und Äther, sonst leicht löslich; löslich in heißen Alkalien. — Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,2) entsteht 2-[3-Amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719).

4-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und 2-Nitro-anilin in der Wärme (LAUTH, *C. r.* **124**, 1105; *Bl.* [3] **17**, 618; MIKLASZEWSKI, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2959). — Blaßgelbe Blättchen (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 216° (L.; MI., v. N.), 219—220° (KYM, *B.* **33**, 2848). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln; löslich in Alkalien (MI., v. N.). — Liefert bei

der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (L.) bezw. Zinnchlorür und Salzsäure (MI., v. N.) 2-[4-Amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719).

Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid, N-[2-Nitro-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[2-nitro-anilid] und PCl_5 (LEY, *B.* **31**, 242). — Gelbe Nadeln. *F*: 67—68°. Gegen verdünnten Alkohol ziemlich beständig.

p-Toluylsäure-[2-nitro-anilid] $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylsäurechlorid und 2-Nitro-anilin bei gelinder Wärme (BRÜCKNER, *A.* **205**, 118; HÜBNER, *A.* **210**, 328). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 110° (B.; H.). Unlöslich in Wasser (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-[p-Tolyl]-benzimidazol (Syst. No. 3487) (B.; H.).

Oxalsäure-mono-[2-nitro-anilid], [2-Nitro-phenyl]-oxamidsäure, 2-Nitro-oxanilsäure $C_8H_6O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 2.2'-Dinitro-oxanilid, beim Erhitzen von 1 Tl. 2-Nitro-anilin mit 3 Tln. möglichst entwässerter Oxalsäure auf 120—140° (HÜBNER, *A.* **209**, 367; vgl. ASCHAN, *B.* **18**, 2938). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. 2-Nitro-anilin mit $1^1/_2$ Tln. wasserfreier Oxalsäure ca. 40 Minuten auf 130—140°, wäscht das Produkt mit wenig kaltem Wasser und krystallisiert es aus kochendem Wasser um; man reinigt die Krystalle durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser (A.). — Goldgelbe Nadeln. F: 112°; leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Äther (A.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.3-Dioxo-chinoxalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (2.3-Dioxy-chinoxalin) (Syst. No. 3591) (A.; vgl. dazu HINSBERG, *B.* **41**, 2032). Wird durch Kochen mit Wasser in Oxalsäure und 2-Nitro-anilin zerlegt (A.).

Oxalsäure-äthylester-[2-nitro-anilid], 2-Nitro-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Oxalsäure-äthylester mit 2-Nitro-anilin (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1568). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 113°.

Oxalsäure-bis-[2-nitro-anilid], N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-oxamid, 2.2'-Dinitro-oxanilid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Siehe bei Oxalsäure-mono-[2-nitro-anilid]. — Blaßgelbe Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 300° (HÜBNER, *A.* **209**, 369). — Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, CS_2, Benzol und Aceton, wenig löslich in Eisessig, leicht in kochendem Anilin.

Oxalsäure-[2-nitro-anilid]-hydroxylamid, 2-Nitro-oxanilsäure-hydroxylamid, 2-Nitro-oxanilhydroxamsäure $C_8H_7O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-[2-nitro-anilid] und Hydroxylamin (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1568). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 153° (Zers.). — Ammonium-, Natrium- und Kalium-Salz sind gelb, krystallinisch. — Hydroxylaminsalz. Gelb. F: 161°.

2-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetat $C_{10}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Nitro-oxanilhydroxamsäure durch Acetylierung (P., A., B., C., *Soc.* **81**, 1568). — Farblose Nadeln (aus Essigsäure). F: 160°. — Wird durch Kochen mit Sodalösung völlig zersetzt unter Bildung von 2-Nitro-anilin. Gibt mit Ammoniak ω-[2-Nitro-phenyl]-biuret.

Bernsteinsäure-mono-[2-nitro-anilid], N-[2-Nitro-phenyl]-succinamidsäure, 2-Nitro-succinanilsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von N-[2-Nitro-phenyl]-succinimid $\begin{matrix} H_2C \cdot CO \\ H_2C \cdot CO \end{matrix} \!\!> N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (Syst. No. 3201) mit warmer Sodalösung (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 54). Durch Einw. von Bernsteinsäureanhydrid auf 2-Nitro-anilin in Chloroformlösung (AUWERS, *A.* **292**, 188, 190) oder in Essigester-Lösung (R. ME., J. MA.). — Nadeln (aus Alkohol), gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 131° (R. ME., J. MA.), 132—132,5 (AU.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, sehr wenig in Benzol (AU.). — Durch Wasser leicht spaltbar (R. ME., J. MA.).

Phthalsäure-mono-[2-nitro-anilid], N-[2-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf 2-Nitro-anilin in Essigester-Lösung (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 55). Aus N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid durch Stehenlassen mit schwacher alkoh. Kalilösung (ASCHAN, *Öf. Fi.* **29**, 151) oder durch Behandeln mit warmer Sodalösung (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 54, 55). — Messinggelbe Prismen. F: 140—142° (A.), 145—146° (R. ME., J. MA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Wasser, Benzol, Ligroin (A.). — Geht bei 180° langsam in N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid über (A.). — $KC_{14}H_9O_5N_2 + 2H_2O$. Schwefelgelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich unter 100°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser (A.). — $AgC_{14}H_9O_5N_2$. Blaßgelbe mikroskopische Prismen. Unlöslich in Wasser (A.). — $Ba(C_{14}H_9O_5N_2)_2 + 6H_2O$. Goldgelbe Blätter oder Prismen. Schwer löslich in Wasser (A.).

Phthaleäure - bis - [2 - nitro - anilid], N.N' - Bis - [2 - nitro - phenyl] - phthalamid $C_{20}H_{14}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-anilin und 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid (PAWLEWSKI, *B.* **28**, 1120). — Nädelchen (aus Essigsäure). F: 180—184°.

2 - Nitro - carbanilsäure - methylester $C_8H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäure-bromamid (Bd. IX, S. 374) und methylalkoholischer Natriummethylatlösung bei Wasserbadtemperatur (FOLIN, *Am.* **19**, 326). — Grüngelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 53°.

2-Nitro-carbanilsäure-äthylester, [2-Nitro-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von in Chloroform gelöstem 2-Nitro-anilin mit Chlorameisensäureäthylester (RUDOLPH, *B.* **12**, 1295). Durch Einw. von absol. Alkohol auf 2-Nitrophenylisocyanat (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 588). Bei kurzem Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäurebromamid mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade, neben N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[2-nitro-benzoyl]-harnstoff (S. 695) (SWARTZ, *Am.* **19**, 303). — Schwefelgelbe Prismen (aus Petroläther), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 56° (V.), 58° (R.; S.). Leicht löslich in Benzol und Ligroin, schwer in Äther (V.).

2-Nitro-carbanilsäure-isopropylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Zugeben von 2-Nitro-phenylisocyanat zu Isopropylalkohol (SWARTZ, *Am.* **19**, 313). — Gelbe Würfel (aus Petroläther). F: 12°.

2 - Nitro - carbanilsäure - isobutylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Isobutylalkohol mit 2-Nitro-phenylisocyanat in äther. Lösung (S., *Am.* **19**, 313). — Gelbe Krystalle. F: 13°. Löslich in Alkohol und Äther.

2-Nitro-carbanilsäure-n-amylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Zugeben von 2-Nitro-phenylisocyanat zu überschüssigem n-Amylalkohol (S., *Am.* **19**, 314). — Gelbes Öl, das bei —20° krystallisiert und aus Petroläther Krystalle vom Schmelzpunkt —5° gibt.

Mono-[2-nitro-carbanilsäure]-ester des Äthylenglykols $C_9H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-phenylisocyanat in Äther und 1 Mol.-Gew. Glykol (S., *Am.* **19**, 314). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Wasser.

Bis-[2-nitro-carbanilsäure]-ester des Äthylenglykols $C_{16}H_{14}O_8N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-phenylisocyanat in Äther und 1 Mol.-Gew. Glykol (S., *Am.* **19**, 315). — Gelbe Krystalle (aus Äther durch Petroläther). F: 160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

2-Nitro-carbanilsäure-chlorid, Chlorameisensäure-[2-nitro-anilid] $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von PCl_5 mit 2-Nitro-carbanilsäure-methylester auf ca. 70° (S., *Am.* **19**, 310). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 47°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. — Verliert sehr leicht Chlorwasserstoff.

[2-Nitro-phenyl]-harnstoff $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer äther. Lösung von 2-Nitro-phenylisocyanat mit trocknem Ammoniak (SWARTZ, *Am.* **19**, 316). Durch 5 Minuten langes Erhitzen von 2-Nitro-phenylcyanamid mit verdünnter alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 71; *A. ch.* [8] **15**, 177). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 181° (S.; P.).

N-Methyl-N'-[2-nitro-phenyl]-harnstoff $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben N-Methyl-N'-[4-nitro-phenyl]-harnstoff aus N-Nitro-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff (S. 366) durch konz. Schwefelsäure bei 0°; man trennt mit heißer 1%iger Natronlauge, worin das 2-Nitro-derivat leichter löslich ist (SCHOLL, NYBERG, *B.* **39**, 2492). — Die Verbindung ist nicht in reinem Zustand erhalten worden.

N.N - Dimethyl - N' - [2 - nitro - phenyl] - harnstoff $C_9H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und 2-Nitro-phenylisocyanat in äther. Lösung beim Erwärmen (SWARTZ, *Am.* **19**, 316). — Gelbes Öl. Wird bei —15° viscos und krystallisiert noch nicht bei —30°.

N.N - Diäthyl - N' - [2 - nitro - phenyl] - harnstoff $C_{11}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin und 2-Nitro-phenylisocyanat (S., *Am.* **19**, 317). — Öl.

N.N - Dipropyl - N' - [2 - nitro - phenyl] - harnstoff $C_{13}H_{19}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$. *B.* Aus Dipropylamin und 2-Nitro-phenylisocyanat (S., *Am.* **19**, 317). — Öl.

N.N - Dibutyl - N' - [2 - nitro - phenyl] - harnstoff $C_{15}H_{23}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_4H_9)_2$. *B.* Aus Dibutylamin und 2-Nitro-phenylisocyanat (S., *Am.* **19**, 317). — Öl.

N.N - Diamyl - N' - [2 - nitro - phenyl] - harnstoff $C_{17}H_{27}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Diamylamin und 2-Nitro-phenylisocyanat (S., *Am.* **19**, 317). — Öl.

N-Phenyl-N'-[2-nitro-phenyl]-harnstoff, 2-Nitro-carbanilid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylisocyanat und Anilin in Äther (SWARTZ,

Am. **19**, 315). Bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g Phenylurethan und 5 g 2-Nitro-anilin auf 220° bis 230° (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 141). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 170° (S.), 231—233° (M., C.). Fast unlöslich in Äther, Petroläther, kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol (S.).

N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-harnstoff, 2.2'-Dinitro-carbanilid $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CO$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-anilin mit 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ (in 4 Tln. Toluol gelöst) im geschlossenen Rohr auf 130° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 156). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 225°. Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[2-nitro-benzoyl]-harnstoff $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure-bromamid (Bd. IX, S. 374) mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade (SWARTZ, *Am.* **19**, 303; FOLIN, *Am.* **19**, 327). Durch Vereinigung von 2-Nitro-phenylisocyanat in Äther mit 2-Nitro-benzoesäure-amid (S.). — Weiße Krystalle (aus Aceton). F: 220° (S.).

Allophansäure-[2-nitro-anilid], ω-[2-Nitro-phenyl]-biuret $C_8H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetat (S. 693) und NH_3 (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1568). — Kanariengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 181°.

N-Cyan-2-nitro-anilin, 2-Nitro-phenylcyanamid $C_7H_5O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und Bromcyan in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 100° (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 70; *A. ch.* [8] **15**, 175). — Hellgelbe Nadeln. F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und Benzol, schwer in Wasser; löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe.

N-Benzoyl-N-cyan-2-nitro-anilin, [2-Nitro-phenyl]-benzoyl-cyanamid $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Man löst 8 g 2-Nitro-phenylcyanamid in Kalilauge, dargestellt aus 2,8 g KOH, dampft zur Trockne, suspendiert den Rückstand in Benzol und erhitzt die Masse mit einem geringen Überschuß von Benzoylchlorid, bis Entfärbung eingetreten ist (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 71; *A. ch.* [8] **15**, 177). — Fast farblose Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 105°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien.

2-Nitro-phenylisocyanat, 2-Nitro-phenylcarbonimid $C_7H_4O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CO$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-benzazid (Bd. IX, S. 376) in Benzol im CO_2-Strom auf 50° (SCHROETER, *B.* **42**, 2335). Durch Erhitzen von Chlorameisensäure-[2-nitro-anilid] im trocknen Luftstrom (SWARTZ, *Am.* **19**, 312). — *Darst.* Man gießt eine Lösung von 5 g 2-Nitro-anilin in 100—150 ccm Benzol unter Rühren in 50 g einer 20%igen Lösung von $COCl_2$ in Toluol, setzt nochmals 50 g der $COCl_2$-Lösung hinzu und kocht gelinde bis zur Lösung des zuerst entstandenen Niederschlags; erfolgt nach 25 Minuten keine völlige Auflösung, so fügt man nochmals 10 g $COCl_2$-Lösung hinzu; nach vollständiger Auflösung destilliert man im Vakuum das Benzol und Toluol ab (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 587). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 37—38° (V.), 41° (Sw.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (Sw.).

2-Nitro-anilinoessigsäure, N-[2-Nitro-phenyl]-glycin $C_8H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei langem Erhitzen von Chloressigsäure mit 2-Nitro-anilin und wasserfreiem Natriumacetat auf 150° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5016). Bei 1-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsteile Bromessigsäure und 2-Nitro-anilin auf 120—130°; man zieht das Produkt mit verd. Ammoniak aus und fällt die Lösung mit HCl (PLÖCHL, *B.* **19**, 7). — Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 192—193° (P.). Wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol (P.). — Wird von Sn + HCl zu 2-Oxo-chinoxalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3567) reduziert (P.).

α-[2-Nitro-anilino]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und α-Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2765; **31**, 3026). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 138° und schmilzt bei 142,5° (B., *B.* **30**, 2765).

α-Phenoxy-propionsäure-[2-nitro-anilid] $C_{15}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und α-Brom-propionsäure-[2-nitro-anilid] durch Kochen in Xylol (BISCHOFF, KRAUSE, *B.* **34**, 2057). — Bräunlich-gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 88°. Kp_{38}: 248°. Löslich in Ligroin, Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

α-Phenoxy-buttersäure-[2-nitro-anilid] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumphenolat und α-Brom-buttersäure-[2-nitro-anilid] beim Kochen in Xylol (BISCHOFF, KRAUSE, *B.* **34**, 2058). — Öl. Nicht rein erhalten.

α-Phenoxy-isobuttersäure-[2-nitro-anilid] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und α-Brom-isobuttersäure-[2-nitro-anilid], am besten in Xylol, neben anderen Produkten (BISCHOFF, *B.* **34**, 2058). Aus 2-Nitro-anilin

und α-Phenoxy-isobuttersäurechlorid, dargestellt aus α-Phenoxy-isobuttersäure mit PCl_5 (B., *B.* **34**, 1841), in Benzol (B., *B.* **34**, 2059). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 71°; Kp_{17}: 236—237° (B., *B.* **34**, 2059).

α-Phenoxy-isovaleriansäure-[2-nitro-anilid] $C_{17}H_{18}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der entsprechenden Isobuttersäureverbindung (BISCHOFF, *B.* **34**, 2061). — Schwach gelbgefärbte Tafeln. F: 47°.

Salicylsäure-[2-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man schmilzt 2-Nitro-anilin und Salicylsäure zusammen und läßt auf die noch flüssige Schmelze PCl_3 tropfen (MENSCHING, *A.* **210**, 345). — Tafeln (aus Benzol durch Benzin), Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure und Natronlauge. Gibt mit Eisenchlorid eine braune Fällung. — Geht durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure in 2-[2-Oxy-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3513) über.

2-Phenoxy-benzoesäure-[2-nitro-anilid] $C_{19}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt 2-Nitro-anilin und 2-Phenoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 65) auf 110°, fügt tropfenweise PCl_3 hinzu und erhitzt dann auf 130° (ARBENZ, *A.* **257**, 81). — Gelbe Nadeln. F: 121°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht 2-[2-Phenoxy-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3513).

N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. *B.* In sehr geringer Menge aus 2-Nitro-anilin, Äthylenbromid und Natriumacetat bei ca. 150° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5015). Aus o-Nitro-anisol und Äthylendiamin im geschlossenen Rohr bei 160—170° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 195). Aus 2-Brom-1-nitro-benzol und Äthylendiamin im geschlossenen Rohr bei 120—130° (J.). — Orangerote Nädelchen (aus Benzol). F: 189—190° (J.), 190° (B., T.). Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol (J.).

N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-N.N'-diacetyl-äthylendiamin $C_{18}H_{18}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-äthylendiamin und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 197). — Prismen (aus Benzol). F: 215—216°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{28}H_{22}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-äthylendiamin und Benzoylchlorid (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 198). — Pulver. F: 218—220°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

α.ε-Bis-[2-nitro-anilino]-pentan, N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-pentamethylendiamin $C_{17}H_{20}O_4N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-anilin mit Pentamethylendibromid in Methylalkohol (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 855). — Rote Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 55—57°. Löslich in Äther.

α.δ-Bis-[2-nitro-anilino]-pentan $C_{17}H_{20}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1.4-Dibrom-pentan und 2-Nitro-anilin in Alkohol (SCHOLTZ, FRIEMELT, *B.* **32**, 852). — Orangerote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 172°.

N-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssiger Chlorkalklösung auf in Eisessig gelöstes 2-Nitro-acetanilid (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3058). — Hellgelbe, vierseitige Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 80°. — Beim Lösen in verd. Essigsäure entsteht 2-Nitro-acetanilid. Beim Erwärmen mit sehr verd. Säuren bilden sich 4-Chlor-2-nitro-anilin und 2-Nitro-anilin.

N-Brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von in Chloroform gelöstem 2-Nitro-acetanilid mit einer $KHCO_3$-haltigen Lösung von unterbromiger Säure (CH., O., E., *B.* **33**, 3059). — Gelbe, vierseitige Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 141°.

Benzolsulfonsäure-[2-nitro-anilid] $C_{12}H_{10}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-anilin in wenig Benzol und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid auf dem Wasserbade (LELLMANN, *A.* **221**, 16); zweckmäßiger läßt man äquimolekulare Mengen 2-Nitroanilin und Benzolsulfochlorid in Pyridinlösung einige Stunden bei Siedetemperatur aufeinander einwirken (OPOLSKI, *B.* **40**, 3530). — Krystalle (aus Petroläther). F: 102—103,5° (O.), 104° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, zerfließlich in Benzol, mäßig löslich in Petroläther (L.). — $NH_4C_{12}H_9O_4N_2S$. Gelb. Verliert NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° rasch (O.). — Lithiumsalz. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (O.). — $NaC_{12}H_9O_4N_2S$. Orangefarbene Form. *B.* Aus der äther. Lösung des Benzolsulfonsäure-[2-nitro-anilids] und Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur (O.). F: 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. Färbt sich beim

Erwärmen dunkler und geht beim Schmelzen in das rote Salz über. Wird bei —70° gelb. Gelbe Form. *B.* Aus der frisch erhaltenen orangefarbenen Form bei —70° (O.). Aus der abgekühlten äther. Lösung des Benzolsulfonsäure-[2-nitro-anilids] und Natriumäthylat (O.). Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser mit oranger Farbe. Rote Form. *B.* Entsteht beim Schmelzen der orangefarbenen Form (O.). Geht beim Liegen wieder in die orangefarbene Form über. — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (O.). — Rubidiumsalz. Gelb. Schwer löslich in Wasser (O.). — $AgC_{12}H_9O_4N_2S$. Hellgelbe Krystalle. Färbt sich am Licht grünlich (O.). — $NaAg(C_{12}H_9O_4N_2S)_2$. Gelber Niederschlag. Wird durch Chloroform in Natrium- und Silbersalz gespalten (O.). — Quecksilbersalz. Gelblicher Niederschlag (O.). — Thalliumsalz. Existiert in einer orangefarbenen (stabilen) und in einer gelben (labilen) Form (O.).

Benzolsulfonsäure-[N-methyl-2-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[2-nitro-anilid], CH_3I und Kali in siedendem Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 84). Aus dem Silbersalz des Benzolsulfonsäure-[2-nitro-anilids] und Methyljodid (OPOLSKI, *B.* **40**, 3532) oder aus dem Natriumsalz und Dimethylsulfat (O.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117° (O.), 118—119° (Mo., Mi.). Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Aceton (O.).

N-Thionyl-2-nitro-anilin $C_6H_4O_3N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:SO$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-anilin und Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, *A.* **274**, 225). — Gelbe Prismen (aus wenig Benzol). F: 52°. Löslich in Petroläther.

N-Nitroso-N-methyl-2-nitro-anilin, Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-2-nitro-anilin in konzentrierter salzsaurer Lösung und $NaNO_2$ (HEMPEL, *J. pr.* [2] **41**, 168). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 36°. — Wird von alkoh. Schwefelammonium zu N-Methyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin (Syst. No. 2083) reduziert (H.). Bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure (H.; O. FISCHER, BUSCH, *B.* **24**, 2682 Anm.), Zinnchlorür + Salzsäure oder Zinkstaub in essigsaurer alkoh. Lösung (H.) entsteht N-Methyl-o-phenylendiamin (Syst. No. 1748).

N-Nitroso-N-äthyl-2-nitro-anilin, Äthyl-[2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-2-nitro-anilin in konzentrierter salzsaurer Lösung und $NaNO_2$ (HEMPEL, *J. pr.* [2] **41**, 167). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 30°. — Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu N-Äthyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin (Syst. No. 2083) reduziert. Bei der Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub in essigsaurer alkoh. Lösung entsteht N-Methyl-o-phenylendiamin (Syst. No. 1748).

N-Nitroso-N-phenyl-2-nitro-anilin, N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin, Phenyl-[2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin, wenn man in eine stark gekühlte Lösung von 150 g N-Nitroso-diphenylamin in 1500 g Eisessig allmählich ein Gemisch von 75 g HNO_3 (40° Bé) und 100 g Eisessig unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 15° einträgt; man filtriert das sich teilweise abscheidende N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin ab, verdünnt die auf 0° abgekühlte Mutterlauge mit 600 ccm Eiswasser und krystallisiert das ausfallende Gemisch der beiden Isomeren nacheinander aus Alkohol und Methylalkohol um, wobei die leichteren prismatischen Nadeln der 4-Nitro-Verbindung durch Dekantieren von den schwereren Tafeln der 2-Nitro-Verbindung getrennt werden (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1173). Beim Versetzen von 2-Nitro-diphenylamin in Eisessiglösung mit der berechneten Menge konzentrierter wäßriger Kaliumnitritlösung (P. FISCHER, *B.* **24**, 3797). — Tafeln (aus Methylalkohol), Blättchen (aus Alkohol). F: 99—100° (P. F.), 99,5—101,1° (J.). Löslich bei 19° in Eisessig zu 4,43%, in Aceton zu 35,96%, in Toluol zu 9,29%, in 95%igem Alkohol zu 1,25%, in 99%igem Methylalkohol zu 2,23% (J.). — Liefert beim Nitrieren mit einer Mischung von konz. Salpetersäure und Eisessig unterhalb 10° ein Gemisch von N-Nitroso-2.2'- und N-Nitroso-2.4'-dinitro-diphenylamin, beim Nitrieren mittels HNO_3-Eisessig-Lösung bei 27° N-Nitroso-2.4'-dinitro-diphenylamin (J.). Liefert beim Erhitzen seiner Lösung in 80%iger Essigsäure ein Gemisch von 2.2'- und 2.4'-Dinitro-diphenylamin (J.). Geht beim Kochen mit der 10-fachen Menge 3%iger alkoh. Schwefelsäure in 2-Nitro-diphenylamin über (J.).

N-Nitroso-2.2'-dinitro-diphenylamin, Bis-[2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2N \cdot NO$. *B.* Im Gemisch mit N-Nitroso-2.4'-dinitro-diphenylamin (S. 728) durch Nitrieren von 5,2 g N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin, gelöst in 100 g Eisessig, mit 6,83 ccm Salpetersäure (40° Bé) in 20%iger Eisessig-Lösung unterhalb 10° (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1175). — Nicht rein erhalten. — Zersetzt sich mit Alkohol in 2.2'-Dinitro-diphenylamin, mit Eisessig in 2.4.2'-Trinitro-diphenylamin.

N.2-Dinitro-anilin, 2-Nitro-phenylnitramin, 2-Nitro-diazobenzolsäure $C_6H_5O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-2-nitro-anilin, N-Methyl-N.2-dinitro-anilin, Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-phenyl-

nitramin (Syst. No. 2219) durch 5-stdg. Erhitzen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung und CH_3I (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2926) oder aus seinem Natriumsalz mit CH_3I (BAMBERGER, VOSS, *B.* **30**, 1252, 1256). — Hellgelbe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 67° (B., V.), 70° (P., OE.). — Wird durch Einw. von alkoholischem Schwefelammonium in N-Methyl-2-nitro-anilin übergeführt (P., OE.). Wird von H_2SO_4 und Eisessig bei 0° in N-Methyl-2.4-dinitro-anilin und N-Methyl-2.6-dinitro-anilin umgewandelt (B., V.).

3-Nitro-anilin, m-Nitranilin $C_6H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus m-Dinitrobenzol (Bd. V, S. 258) bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **57**, 215; BRAND, *J. pr.* [2] **74**, 462; vgl. auch ARPPE, *A.* **36**, 113; FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 535), mit Ammoniumhydrosulfid in alkoh. Lösung (BR., *J. pr.* [2] **74**, 462), bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Natriumhydrosulfid (BR., *J. pr.* [2] **74**, 463, 469), mit Natriumsulfid bei Gegenwart von Essigester (BR., *J. pr.* [2] **74**, 466), mit Natriumdisulfid (BR., *J. pr.* [2] **74**, 460, 463, 467), mit Natriumpentasulfid (BR., *J. pr.* [2] **74**, 459, 463, 468). Durch allmähliches Eintragen von 90 Tln. Eisenpulver und 40 Tln. Wasser in eine erwärmte Mischung von 84 Tln. m-Dinitro-benzol, 30 Tln. 30%/₀iger Salzsäure und 10 Tln. Wasser (WÜLFING, D. R. P. **67013**; *Frdl.* **3**, 47). Bei der Reduktion von m-Dinitro-benzol mit der berechneten Menge Zinn und alkoholischer Salzsäure (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 639] oder mit der berechneten Menge Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, HEUSLER, *B.* **19**, 2161). Bei der Reduktion von m-Dinitro-benzol mit $TiCl_3$ in Alkohol (KNECHT, *B.* **33**, 168). Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Dinitro-benzol in einer Mischung von Alkohol und konz. Salzsäure bei Gegenwart von Kupferchlorid an einer Kupferkathode (BR., *B.* **33**, 4014). Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Dinitro-benzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Vanadylsulfat an Platinkathode (HOFER, JAKOB, *B.* **41**, 3195). In geringer Ausbeute beim Erwärmen von m-Phenylendiamin (Syst. No. 1756) mit Na_2O_2-Lösung (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3084). Entsteht neben 4-Nitro-anilin und wenig 2-Nitro-anilin beim Versetzen einer Lösung von Anilin in viel konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure, die mit viel konz. Schwefelsäure vermischt ist (HÜBNER, *B.* **10**, 1716; *A.* **208**, 299; vgl. NOELTING, COLLIN, *B.* **17**. 261; BRUNS, *B.* **23**, 1954). — *Darst.* Man übergießt 10 Tle. m-Dinitro-benzol mit 30 Tln. 90%/₀igem Alkohol, gibt 5 g konz. Ammoniak hinzu und leitet unter zeitweisem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein, bis eine Gewichtszunahme um 6 Tle. erfolgt. Dann fällt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlage durch Auskochen mit verd. Salzsäure das 3-Nitro-anilin. Die salzsaure Lösung wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisiert (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **7**, 23; *A.* **176**, 44).

Gelbe Nadeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (CALDERON, *Z. Kr.* **4**, 233; vgl. JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 115; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 180). F: 114° (HÜ.). Siedet oberhalb 285° (MU., HO.). D_4 (fest): 1,430 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 563); D^{18}: 1,398 (JAE., *Z. Kr.* **40**, 115). 1 l Wasser löst bei 24,2° 1,205 g (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 413). Es lösen bei 20° je 100 Tle. Wasser 0,114 Tle., Benzol 2,45 Tle., Äther 7,89 Tle., Methylalkohol 11,06 Tle., Äthylalkohol 7,05 Tle. (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* **53**, 786). 100 ccm 95%/₀iger Alkohol lösen bei 15° 4,960 g (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1766). Löslichkeit in Benzol, Nitrobenzol und Acetylendibromid: BOGOJAWLENSKI, BOGOLJUBOW, WINOGRADOW, *C.* **1907** I, 1738. Wärmetönung bei der Lösung von 3-Nitro-anilin in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1029. Schmelzkurven der Gemische von 3- und 2-Nitro-anilin und von 3- und 4-Nitro-anilin: TI., RO., *Am. Soc.* **30**, 822. Kryoskopisches Verhalten von 3-Nitro-anilin in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 662, in Nitrobenzol: GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **6** II, 61, in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 452. Absorptionsspektrum: BALY, EDWARDS, STEWART, *Soc.* **33**, 515. Die alkoholische Lösung des 3-Nitro-anilins zeigt bei niedriger Temperatur (flüssige Luft) kurz aber intensiv goldgelbe Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,2 \times 10^{-12}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von 4-Nitro-benzoesäure), $5,3 \times 10^{-12}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von 4-Brombenzoesäure) (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 405), $4,0 \times 10^{-12}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726), bei 17°: $3,17 \times 10^{-12}$ (auf gleiche Weise bestimmt) (FLÜRSCHEIM, *Soc.* **95**, 733). — Das Hydrochlorid wird durch Wasser schwerer dissoziiert als das des 4-Nitro-anilins und sehr viel schwerer als das Salz des 2-Nitro-anilins (LELLMANN, *B.* **17**, 2719). 3-Nitro-anilin bindet bei —75° 3HCl (KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4379).

Bei der Oxydation von 3-Nitro-anilin mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung entstehen hauptsächlich 3.3'-Dinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) und 3-Nitroso-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 257); daneben entstehen geringe Mengen m-Dinitro-benzol (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3806). 3-Nitro-anilin liefert in Benzollösung mit Natriumhypochloritlösung 3.3'-Dinitro-azobenzol (Syst. No. 2092) (MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2714, 2715). Die elektrolytische Reduktion des 3-Nitro-anilins in Kochsalzlösung an Kupferkathoden bei Gegenwart von

Kupferpulver ergibt m-Phenylendiamin (Syst. No. 1756) (BÖHRINGER & Söhne, D. R. P. 130742; *Frdl.* **6**, 72; *C.* **1602** I, 960; vgl. ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **6**, 788). Durch elektrolytische Reduktion in ca. 70%igem Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat entstehen m-Azoanilin (Syst. No. 2172) und 3.3'-Diamino-hydrazobenzol (Syst. No. 2083) (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* **5**, 110; ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 561; ELBS, KIRSCH, *J. pr.* [2] **67**, 265; WÜLFING, D. R. P. 100233; *Frdl.* **5**, 62; *C.* **1699** I, 720; vgl. WÜLFING, D. R. P. 108427; *Frdl.* **5**, 65; *C.* **1900** I, 1175; LOEB, *Z. El. Ch.* **5**, 459). Bei der Reduktion von 3-Nitro-anilin mit Eisen und Essigsäure erhält man m-Phenylendiamin (A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **11**, 525; **12**, 640; *C. r.* **53**, 896; **56**, 992; *J.* **1661**, 513; **1663**, 422). Auch die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert m-Phenylendiamin (GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **46**, 435, 447). Geschwindigkeit dieser Reaktion: GO., IN. 3-Nitro-anilin gibt bei der Reduktion mit alkal. Zinnoxydullösung ein Gemenge von m-Azoanilin (Syst. No. 2172) und m-Azoxyanilin (Syst. No. 2216) (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 7; GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 413, 426). Geschwindigkeit dieser Reaktion: GO., ECK. Wird in heißer, alkalischer Lösung von Zinkstaub zu m-Azoxyanilin reduziert (GRAEFF, *A.* **226**, 341; POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44045; *Frdl.* **2**, 436; NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2934). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht m-Azoxyanilin (HAARHAUS, *A.* **135**, 164). Beim Einleiten von Chlor in die salzsaure (LANGER, *A.* **215**, 109) oder essigsaure (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **16** I, 94) Lösung des 3-Nitro-anilins entsteht 2.4.6-Trichlor-3-nitro-anilin (S. 736). 3-Nitro-anilin liefert in essigsaurer Lösung mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Calciumhypochlorit 2.4-Dichlor-3-nitro-anilin, 2.6-Dichlor-3-nitro-anilin, 2.4.6-Trichlor-3-nitro-anilin und wenig 4-Chlor-3-nitro-anilin (KÖR., CON., *R. A. L.* [5] **16** I, 94). Einw. von Natriumhypochloritlösung auf in Benzol gelöstes 3-Nitro-anilin s. S. 698. Bei der Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid auf 3-Nitro-anilin in Chloroform entsteht neben anderen Produkten 4-Chlor-3-nitro-anilin (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). Beim Behandeln von 3-Nitro-anilin mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform entstehen: als Hauptprodukt 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin sowie 4-Brom-3-nitro-anilin und 4.6-Dibrom-3-nitro-anilin (KÖR., CON., *R. A. L.* [5] **17** I, 465). In Eisessig — aber auch in Chloroform und Benzol — erhielt WHEELER (*Am.* **17**, 699) mit der äquimolekularen Menge Brom 6-Brom-3-nitro-anilin, neben 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin. Beim Bromieren von 3-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung entsteht ein Gemisch von 4- und 6-Brom-3-nitro-anilin (KÖR., CON., *R. A. L.* [5] **17** I, 466). In Salzsäure liefert 3-Nitro-anilin bei der Bromierung 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin (KÖR., *G.* **4**, 348; *J.* **1875**, 347; VAUBEL, *J. pr.* [2] **49**, 544) und zwar selbst bei Anwesenheit von überschüssigem 3-Nitro-anilin (WH., *Am.* **17**, 697). Mit überschüssigem Brom erhält man in Eisessiglösung 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 266). Bei Zusatz einer Lösung von Jod in Kalilauge zu einer Lösung von 3-Nitro-anilin und Kaliumjodat in Salzsäure entstehen 4-Jod-3-nitro-anilin, 6-Jod-3-nitro-anilin, 2.4-Dijod-3-nitro-anilin und 4.6-Dijod-3-nitro-anilin (KÖR., BELASIO, *R. A. L.* [5] **17** I, 679). 3-Nitro-anilin liefert bei der Einw. von Chlorjod in der Wärme in Eisessig-Lösung 6-Jod-3-nitro-anilin, 4.6-Dijod-3-nitro-anilin und 2.4-Dijod-3-nitro-anilin (BRENANS, *C. r.* **136**, 1503; **139**, 63; *Bl.* [3] **31**, 972; vgl. KÖR., BE., *R. A. L.* [5] **17** I, 682). 3-Nitro-anilin wird, im Gegensatz zu 4-Nitro-anilin, durch Kochen mit Natronlauge nicht in das entsprechende Nitrophenol übergeführt (WAGNER, *B.* **7**, 77). Einw. von Schwefelammonium auf 3-Nitro-anilin: ARPPE, *A.* **96**, 115. Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 3-Nitro-anilin, Methyljodid und Natriumhydroxyd in Alkohol bildet sich N-Methyl-3-nitro-anilin (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 548). 3-Nitro-anilin liefert mit Äthylenbromid beim Erhitzen im Druckrohr auf 120—130° (GATTERMANN, HAGER, *B.* **17**, 778) oder durch Erhitzen unter Zusatz von Natriumacetat im offenen Gefäß auf 150° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5013) N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-äthylendiamin. 3-Nitro-anilin liefert beim Erhitzen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol m-Phenanthrolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3487), neben etwas Oxy-m-phenanthrolin (Syst. No. 3513) (LA COSTE, *B.* **16**, 674). Gibt beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Pikrinsäure 7-Nitro-chinolin (Syst. No. 3077) neben m-Phenanthrolin (CLAUS, STIEBEL, *B.* **20**, 3095; CL., MASSAU, *J. pr.* [2] **48**, 170; vgl. hierzu DECKER, *J. pr.* [2] **66**, 573). Liefert mit Glycerin, Schwefelsäure und Arsensäure 7-Nitro-chinolin (KNÜPPEL, *B.* **26**, 706) und in wesentlich größerer Menge 5-Nitro-chinolin (DECKER, *J. pr.* [2] **63**, 573). 3-Nitro-anilin liefert mit Chlorchinonen additionelle Verbindungen (S. 700) (NIEMEYER, *A.* **226**, 324). Tropft man zu einer siedenden Mischung von 50 g 3-Nitro-anilin und einer wäßr. Lösung von 20 g krystallisiertem Natriumacetat und etwas Soda eine konzentrierte wäßrige Lösung von 50 g Chloressigsäure, so entsteht 3-Nitro-anilinoessigsäure (DEUTSCH, *J. pr.* [2] **76**, 352). Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Chloressigsäure, 3-Nitro-anilin und wasserfreiem Natriumacetat auf 150°, so bildet sich neben 3-Nitro-anilinoessigsäure etwas 3-Nitro-anilinoessigsäure-[3-nitro-anilid] (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5015). Durch Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf 125—130° erhält man in guter Ausbeute α-[3-Nitro-anilino]-propionsäure-

äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2766; **31**, 3026). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen 3-Nitro-anilin und Kaliumcyanat in Eisessig auf dem Wasserbade entsteht [3-Nitro-phenyl]-harnstoff (S. 706) (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 280). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew Kohlensäure-diphenylester mit 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin auf 200° erhält man N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 151). 3-Nitro-anilin gibt mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol oder Eisessig beim Erwärmen 1-[3-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[3-nitro-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin (Syst. No. 3221) (Bo., *B.* **41**, 3893). Gibt mit α-Phenacyl-acetessigester (Bd. X, S. 820) in siedendem Eisessig 1-[3-Nitro-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (Bo., Ti., *B.* **40**, 5011). Einwirkung von N.2.4-Trichlor-acetanilid auf 3-Nitro-anilin s. S. 699. Liefert mit Pyridin und Bromcyan in alkoholisch-ätherischer Lösung das bromwasserstoffsaure Salz des 1-[3-Nitro-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[3-nitro-anils] (S. 703) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 39; vgl. ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 340). Zur Verwendung von 3-Nitro-anilin als Komponente von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 46, 47, 49; LEONHARD & Co., D. R. P. 37021; *Frdl.* 1, 533. Verwendung zur Darstellung von Rhodaminfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 88675; *Frdl.* **4**, 244. Zur Verwendung für die Darstellung von Schwefelfarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 719; LÖSTER, D. R. P. 146915; *C.* **1904** I, 234; BAYER & Co., D. R. P. 201834; *C.* **1909** II, 1141.

3-Nitro-anilin schmeckt brennend süß (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* **57**, 218). Giftwirkung: GIBBS, HARE, *Am.* **11**, 442.

Farbreaktion mit NaOBr: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1422.

$(O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2Hg + H_2O$. *B.* Man versetzt eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wäßrige Lösung des 3-Nitro-anilins mit einer wäßr. Lösung von $^1/_2$ Mol.-Gew. Merkurinitrat und dann allmählich mit einer konz. wäßrigen Kalilauge im Überschuß (JACKSON, PEAKES, *Am.* **39**, 571). Kastanienbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_6O_2N_2 + 3HF + H_2O$. Weiße Blättchen. Ziemlich schwer löslich in alkoholischer, leichter in wäßriger HF (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 51). — $C_6H_6O_2N_2 + HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MU., HO.). — $C_6H_6O_2N_2 + HBr$. Gelbe Tafeln (STAEDEL, *B.* **16**, 28). Leicht löslich in Wasser (ST., BAUER, *B.* **19**, 1940). — $C_6H_6O_2N_2 + H_3PO_4$. Allmählich krystallinisch erstarrende Masse, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt wird (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 245). — Neutrales Oxalat. Nadeln (aus Wasser). F: 119° (Zers.) (TAUSSIG, *M.* **25**, 389). — Saures Oxalat $C_6H_6O_2N_2 + C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Gelbliche Krystalle (MU., HO.). — Citronensaures Salz. $2C_6H_6O_2N_2 + C_6H_8O_7$. Gelbe Krystalle. F: 207° (TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1318). — Pikrat $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol, das sehr schnell abgegeben wird (GIBSON, *Soc.* **93**, 2100). F: 147° (TI., BU.), 143° (GI.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Äther, Aceton, unlöslich in CS_2 und CCl_4 (GI.). — Salz des 2.4.6-Trinitro-resorcins (Styphnat) $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_8N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 137°; löslich in Alkohol, Essigester und Benzol; wird in CS_2, Chloroform und CCl_4 zersetzt (GI.). — Salz der 3-Nitro-benzoesäure $C_6H_6O_2N_2 + C_7H_5O_4N$. Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 88—89°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in CS_2 und Petroläther (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 595). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_6H_6O_2N_2 + C_7H_3O_8N_3$. Gelbe Platten (aus Benzol), Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 139°; schwer löslich in heißem Wasser, Chloroform, Benzol und Petroläther, unlöslich in CS_2 (LL., SU.).

$4C_6H_6O_2N_2 + AgNO_3$. Haarfeine, gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 124—125°; gibt an kaltes Wasser alles Silbernitrat ab (MIXTER, *Am.* **1**, 241). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MU., HO.).

Verbindungen des 3-Nitro-anilins mit chlorierten Chinonen.

Verbindung mit Chlorchinon $2C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_2Cl$. Dunkelgrüne Krystallbüschel. Wenig beständig. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (NIEMEYER, *A.* **229**, 324). — Verbindung mit 2.5-Dichlor-chinon $2C_6H_6O_2N_2 + C_6H_2O_2Cl_2$. Grünlich glänzende Krystalle (aus Benzol). F: 110°; ziemlich beständig (NIE.). — Verbindung mit 2.6-Dichlor-chinon $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_2O_2Cl_2$. Metallgrün glänzende Krystalle (aus Benzol). F: 112° (NIE.). — Verbindung mit Trichlorchinon $2C_6H_6O_2N_2 + C_6HO_2Cl_3$. Schwarzgrüne Prismen (aus Benzol). F: 108° (NIE.). — Verbindung mit Chloranil $2C_6H_6O_2N_2 + C_6O_2Cl_4$. Fast schwarze Krystalle (NIE.).

N-Methyl-3-nitro-anilin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von Methylanilin in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens +5°, neben N-Methyl-4-nitro-anilin (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 330). Durch Kochen von 30 g 3-Nitro-anilin mit 8,7 g NaOH, 31 g CH_3I und Alkohol (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 548). Man reinigt das Produkt durch Darstellung des Nitrosamins, das man durch Erhitzen mit Salzsäure wieder zerlegt (N., ST.). — *Darst.* Man trägt 7 g 3-Nitro-anilin in 10 g Dimethylsulfat (1,5 Mol.-

Gew.) unter Rühren bei 140—150° ein, verdünnt mit Eiswasser und fügt 10 ccm starke Salzsäure und 36 ccm 10%ige Natriumnitritlösung hinzu; das sich hierbei ausscheidende N-Nitroso-N-methyl-3-nitro-anilin wird durch Kochen mit Salzsäure in das N-Methyl-3-nitro-anilin übergeführt (ULLMANN, *A.* **327**, 112). — Rotgelbe Nadeln; Prismen (aus Alkohol). F: 65—66° (N., ST.), 68° (R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser (N., ST.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure N-Methyl-m-phenylendiamin (N., ST.). Bei der elektrolytischen Reduktion in heißer wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht 3.3'-Bis-methylamino-azobenzol (Syst. No. 2172); das bei der weiteren Reduktion entstehende 3.3'-Bis-methylamino-hydrazobenzol konnte nicht isoliert werden (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 330). Liefert beim Nitrieren Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin (S. 771) (BLANKSMA, *R.* **21**, 265).

N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin, beim Eintropfen eines abgekühlten Gemisches von 193 g Salpetersäure von 38° Bé und 600 g Schwefelsäure von 66° Bé in eine abgekühlte Lösung von 200 g Dimethylanilin in 4 kg Schwefelsäure von 66° Bé. Die Temperatur der Lösung darf +5° nicht übersteigen. Man läßt 4—6 Stdn. stehen und gießt dann das Gemisch in 10 l Eiswasser, wodurch N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin ausfällt. Ein weiterer Anteil dieser Verbindung scheidet sich beim Eintragen von Soda in die Flüssigkeit aus. Sobald die Farbe des Niederschlags in rot umschlägt, wird abfiltriert, das Filtrat mit Soda völlig neutralisiert und dem Niederschlage durch Alkohol das N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin entzogen (GROLL, *B.* **19**, 198; vgl. NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2930). N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin bildet sich bei 2-stdg. Erhitzen der wäßr. Lösung des Trimethyl-[3-nitro-phenyl]-ammoniumhydroxyds (s. u.) im Druckrohr auf 150° (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1944). — *Darst.* 12 g 3-Nitroanilin werden bei 150—160° in 24 g Dimethylsulfat eingetragen; das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Umsetzung alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen; hierbei geht N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin, gemengt mit etwas N-Methyl-3-nitro-anilin, über; letzteres verwandelt man mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat und zieht dieses nach Zusatz von Salzsäure mit Äther aus. Das N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin läßt sich dann aus der salzsauren Lösung mit Alkali fällen (ULLMANN, *A.* **327**, 112; vgl. ULL., WENNER, *B.* **33**, 2476). — Rote Krystalle (aus Äther oder aus Äther + Alkohol oder aus Aceton + Benzol). Monoklin prismatisch (KELLER, *B.* **19**, 1944; KEITH, *Z. Kr.* **19**, 297; JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 118; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 198). F: 59—60° (ST., BA.), 60—61° (GROLL). Siedet nicht unzersetzt bei 280—285° (GROLL). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (ST., BA.). D^{17}: 1,313 (JAE.). Über die Fluorescenz des N.N-Dimethyl-3-nitro-anilins vgl. KAUFFMANN, *B.* **41**, 4411. — Bei der Reduktion mit Eisenfeile und Salzsäure bildet sich N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin (Syst. No. 1758) (GROLL). Bei der elektrolytischen Reduktion in konz. Schwefelsäure entsteht 4-Amino-2-dimethylamino-phenol (GATTERMANN, *B.* **27**, 1932; BAYER & Co., D. R. P. 78829; *Frdl.* **4**, 55). Bei der elektrolytischen Reduktion in heißer wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung entstehen 3.3'-Bis-dimethylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) und 3.3'-Bis-dimethylamino-hydrazobenzol (Syst. No. 2083) (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 328). Gibt mit methylalkoholischem Natriummethylat in höchst konzentrierter Lösung ausschließlich 3.3'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216), mit alkoh. Kalilauge 3.3'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol und 3.3'-Bis-dimethylamino-azobenzol; mit Zink in alkalisch-alkoholischer Lösung kann die Reduktion bis zum 3.3'-Bis-dimethylamino-hydrazobenzol gehen (NOE., F.). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol (NOE., F.). — $C_8H_{10}O_2N_2 + 2HCl$. Gelblichweiße Krystallmasse (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 389). — $C_8H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (NOE., F.). — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Grünlich-gelbe Nädelchen. Ziemlich löslich in heißem Alkohol (NOE., F.).

Trimethyl-[3-nitro-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei 8—10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilinhydrobromid mit etwas über 3 Mol.-Gew. Methylalkohol im Wasserbade (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1941) oder im Einschlußrohr auf 105—110° (SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 252). Das Sulfat entsteht durch Einw. von Salpetersäure auf die Lösung des Trimethylphenylammoniumsulfats (S. 159) in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 87997; *Frdl.* **4**, 68), das Nitrat durch Einw. von Salpetersäure auf Trimethylphenylammoniumnitrat (TAFEL, *B.* **31**, 1152). Die freie Base kann aus dem Bromid durch Ag_2O abgeschieden werden (ST., BAU.). — In reinem Zustande nicht isoliert; ist sehr unbeständig; die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch, zieht aus der Luft rasch Kohlensäure an und zersetzt sich beim Eindunsten größtenteils unter Bildung von N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin, Trimethylamin und etwas 3-Nitro-phenol (ST., BAU.). — Chlorid $C_9H_{13}O_2N_2 \cdot Cl$. Säulen (ST., BAU.). — Bromid $C_9H_{13}O_2N_2 \cdot Br$. Säulen. Rhombisch bipyramidal (BRENDLER, *Z. Kr.* **33**, 605; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 199). In Wasser schwer löslich (ST., BAU.). — Nitrat $C_9H_{13}O_2N_2 \cdot NO_3$. Dunkelgelbe Prismen oder farblose Tafeln. Rhombisch pyramidal (?) (BECKENKAMP, BRENDLER, *Z. Kr.* **33**, 604; vgl. *Groth,*

Ch. Kr. **4**, 199). — 3-Nitro-phenol-Salz $C_9H_{13}O_2N_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 3H_2O$. Orangerote Tafeln. F: 62°; ziemlich leicht löslich in Wasser (St., Bau.). — Chloroplatinat $2C_9H_{13}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blätter (St., Bau.).

N-Äthyl-3-nitro-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 16 g 3-Nitro-anilin mit 14 g C_2H_5Br und 25 g 25%/₀iger Natronlauge im Einschlußrohr auf 100—110° (Noelting, Stricker, B. **19**, 546). Entsteht auch, neben N-Äthyl-4-nitro-anilin, durch Versetzen einer abgekühlten Lösung von 50 g Äthylanilin in 1 kg H_2SO_4 mit der Lösung von 41,5 g Salpetersäure (D: 1,39) in 80 g H_2SO_4 (N., St.). — Rotgelbe Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung vom N-Äthyl-4-nitro-anilin).

Dimethyl-äthyl-[3-nitro-phenyl]-ammoniumchlorid $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot Cl$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 87997; *Frdl.* **4**, 68).

N.N-Diäthyl-3-nitro-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Neben N.N-Diäthyl-4-nitro-anilin, durch Eintropfenlassen von gut gekühlter Salpeterschwefelsäure in eine Lösung von Diäthylanilin in konz. Schwefelsäure (Groll, B. **19**, 199). Aus 3-Nitro-anilin, C_2H_5I, NaOH und Alkohol (Noelting, Stricker, B. **19**, 550). — Tiefgelbes Öl. Kp: 288—290° (Gr.).

N-Phenyl-3-nitro-anilin, 3-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-anilin mit Brombenzol und Kaliumcarbonat in Nitrobenzol bei Gegenwart von etwas Kupferjodür und Jodbenzol (Goldberg, D. R. P. 187870; *C.* **1907** II, 1465). Durch Erhitzen von 3-Nitro-acetanilid mit Brombenzol und Kaliumcarbonat in Nitrobenzollösung in Gegenwart von Kaliumjodid und Kupferpulver und Verseifung des entstandenen Acetylproduktes (G., Sissoeff, B. **40**, 4545). Aus 3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1894) bei 215—220° (Ullmann, *A.* **355**, 331). — Rote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114° (U.), 112° (G., S.), 110° (G.). Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (G.; U.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit HNO_3 violett, dann braun (G.; U.).

N.N'-Methylen-bis-[3-nitro-anilin], Bis-[3-nitro-anilino]-methan $C_{13}H_{12}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH_2$. B. Durch Hinzufügen einer 40%/₀igen Formaldehydlösung zu einer heißen konzentrierten Lösung von 3-Nitro-anilin in Alkohol (Pulvermacher, B. **25**, 2762). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Wird beim Kochen mit Kali nicht verändert. — Pikrat $C_{13}H_{12}O_4N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 120°. — $C_{13}H_{12}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Stäbchen.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-nitro-anilin] $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. B. Aus Chloral (Bd. I, S. 616) und 3-Nitro-anilin, in Benzol suspendiert (Wheeler, Weller, *Am. Soc.* **24**, 1064). — Fleischfarbige Platten (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol. — Wird von heißem Wasser und von HCl unter Rückbildung von Chloral und 3-Nitro-anilin zersetzt.

N-Benzal-3-nitro-anilin, Benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Auflösen von 3-Nitro-anilin in Benzaldehyd (Lazorenko, *J.* **1870**, 759; Ж. **3**, 214; vgl. v. Miller, Plöchl, *B.* **25**, 2053 Anm.). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit 3-Nitro-anilin (Lachowicz, *M.* **9**, 697). — Gelbliche Nadeln. F: 73° (Lach.), 66° (Laz.; Knoevenagel, B. **31**, 2604). Im Vakuum unzersetzt destillierbar (K.). — Liefert mit Phenylhydrazin Benzaldehyd-phenylhydrazon (Ott, *M.* **23**, 347).

Verbindung aus 3-Nitro-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_7N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (vgl. Knoevenagel, B. **37**, 4076). B. Beim Versetzen der mit SO_2 gesättigten alkoholischen Lösung von 3-Nitro-anilin mit Benzaldehyd (Michaelis, *A.* **274**, 224). Beim Versetzen der alkoh. Lösung von N-Thionyl-3-nitro-anilin und 3-Nitro-anilin mit Benzaldehyd (M.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 90—91° (M.). Mäßig löslich in kaltem Alkohol (M.). — Wird von heißem Wasser zersetzt (M.).

N-[3-Nitro-benzal]-3-nitro-anilin $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Erwärmen der alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) und 3-Nitro-anilin (Hantzsch, B. **23**, 2775). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (H.), 155° (Walther, Kausch, *J. pr.* [2] **56**, 117). — Reduktion: W., K.

N-[4-Methyl-benzal]-3-nitro-anilin, p-Toluylaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 3-Nitro-anilin und p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) (Hanzlík, Bianchi, *B.* **32**, 1287). — Bräunlichgelbe Krystallkonglomerate. F: 79°.

N-[3-Nitro-4-methyl-benzal]-3-nitro-anilin $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. B. Aus 3-Nitro-anilin und 3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 299) (Hanzlík, Bianchi, B. **32**, 1289). — Lichtgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

[Diphenyl-methylen]-3-nitro-anilin, Benzophenon-[3-nitro-anil] $C_{19}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin, Benzophenon (Bd. VII, S. 410) und $ZnCl_2$ bei 180—200° (REDDELIEN, *B.* **42**, 4761). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 123,5°. Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Chloroform.

Glutacondialdehyd-bis-[3-nitro-anil] bezw. 1-[3-Nitro-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[3-nitro-anil] $C_{17}H_{14}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. — Hydrobromid $C_{17}H_{14}O_4N_4+HBr$. Zur Frage der Konstitution vgl. die bei dem analogen Anilin-derivat (S. 204) angeführten Abhandlungen. — *B.* Man löst 13,8 g 3-Nitro-anilin in 150 ccm absol. Alkohol, fügt 5 ccm Pyridin hinzu und versetzt mit 25 ccm einer doppelt normalen ätherischen Bromcyanlösung (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 39). — Braunes Krystallpulver. F: 167°. In Pyridin mit roter Farbe löslich, sonst sehr wenig löslich. — Zerfällt beim Kochen mit Nitrobenzol in 3-Nitro-anilin und [3-Nitro-phenyl]-pyridiniumbromid (Syst. No. **3051**).

3-[3-Nitro-phenyliminomethyl]-d-campher bezw. 3-[3-Nitro-anilinomethylen]-d-campher $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591), in Methylalkohol gelöst, und 3-Nitro-anilin in Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **95**, 183). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 167° bis 168°. Leicht löslich in Alkohol. Zeigt Mutarotation; Anfangswert $[\alpha]_D$: +269,2°, Endwert $[\alpha]_D$: +221,7° (in Benzol; 0,0821 g in 20 ccm Lösung).

N-Salicylal-3-nitro-anilin, Salicylaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 3-Nitro-anilin in verd. Alkohol (POPE, *Soc.* **93**, 536). — Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 132°. Absorptionsspektrum: POPE, *Soc.* **93**, 537. — Die gelbliche Lösung in Alkohol wird durch Alkali nicht verändert.

Ameisensäure-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-anilin mit einem Überschuß von Ameisensäure (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 516). — F: 134°; schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol (C., W.). — Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 459. Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402. — Verwendung zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 201834; *Frdl.* **9**, 542; *C.* **1908** II, 1141. — $NaC_7H_5O_3N_2$. Leicht löslich in Methylalkohol (C., W.). — $AgC_7H_5O_3N_2$. Amorph (C., W.).

Ameisensäure-[N-methyl-3-nitro-anilid], N-Methyl-3-nitro-formanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3-Nitro-formanilids und CH_3I (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 517). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70—71°.

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-isoformanilid-O-methyläther (s. u.) und Anilin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 518). — Gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 145°.

N-[3-Nitro-phenyl]-formiminomethyläther, 3-Nitro-isoformanilid-O-methyläther $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalze des 3-Nitro-formanilids und CH_3I (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 518). — Nadeln. F: 45°. Kp_{21}: 172—173°.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-isoformanilid-O-methyläther (s. o.) und 3-Nitro-anilin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 518). Durch Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin mit 3 Mol.-Gew. Pyridin und 1 Mol.-Gew. Dichlormethyl-formamidin-hydrochlorid (Bd. II, S. 90) in Benzol, neben etwas 3-Nitro-formanilid (DAINS, *B.* **35**, 2499). Aus Orthoameisensäuretriäthylester (Bd. II, S. 20) und 3-Nitro-anilin (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 474). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 200° (WA.), 195—196° (C., WH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (C., WH.; WA.).

Essigsäure-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin mit Acetylchlorid (V. MEYER, STÜBER, *A.* **165**, 183) oder mit Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482) oder mit Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 661). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 154—156° (P.), 152—153° (TASSINARI, *G.* **24** I, 446). Löslich in Chloroform, leicht löslich in Nitrobenzol (WHEELER, *Am.* **17**, 613). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 459. — Beim Erhitzen mit Brom entsteht 4-Brom-3-nitro-acetanilid (WH.). In kalter Nitrobenzollösung scheidet sich mit Brom ein Dibromadditionsprodukt (S. 704) ab (WH.). 3-Nitro-acetanilid liefert bei der Nitrierung mit Acetylnitrat (Bd. II, S. 171) hauptsächlich 3.4-Dinitro-acetanilid (S. 759) (PICTET, KHOTINSKY, *B.* **40**, 1165). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 2.3- und 3.4-Dinitro-acetanilid neben wenig 2.5-Dinitro-acetanilid (WENDER, *G.* **16**, 225; KAUFMANN, HÜSSY, *B.* **41**, 1740). Gibt mit KNO_3 in Schwefelsäure-

monohydrat 3.4-Dinitro-acetanilid, bei mehrtägigem Stehen 2.4.5-Trinitro-anilin[1]) (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3095). Unlöslich, im Gegensatz zu 2- und 4-Nitro-acetanilid, in wäßr. Kalilauge; wird von ihr nur sehr langsam zersetzt (KLEEMANN, *B.* **19**, 336). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402. Läßt sich durch Erhitzen mit Brombenzol und Kaliumcarbonat in Nitrobenzollösung in Gegenwart von Kaliumjodid und Kupferpulver und Verseifen des entstandenen Produktes in 3-Nitro-diphenylamin (S. 702) überführen (GOLDBERG, SISSOEFF, *B.* **40**, 4545). — $C_8H_8O_3N_2 + 2\,Br$. Gelbe Prismen. F: 143° (WH.). Beim Erhitzen mit Wasser entsteht 4-Brom-3-nitro-acetanilid (WH.; vgl. dazu BLANKSMA, *R.* **28**, 100). — $2C_8H_8O_3N_2 + HCl$ (WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 682). — $2C_8H_8O_3N_2 + HBr$ (WH., WALDEN, *Am.* **18**, 87). — $2C_8H_8O_3N_2 + HBr + 2\,Br$. Hellorangefarbene Nadeln (aus Eisessig) (WH., WA.). — $2\,C_8H_8O_3N_2 + HBr + 4\,Br$. Tieforangefarbene Prismen (aus Eisessig) (WH., WA.). — $2C_8H_8O_3N_2 + HBr + 6\,Br$. Ziegelrote Nadeln (WH., WA.). — $C_8H_8O_3N_2 + HBr$. Krystallinisch (WH., WA.).

Chloressigsäure-[3-nitro-anilid] $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf 3-Nitro-anilin (JOHNSON, CRAMER, *Am. Soc.* **25**, 491; DEUTSCH, *J. pr.* [2] **76**, 354). — Platten (aus Alkohol), Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 101—102° (J., CR.), 116° (korr.) (D.). — Liefert bei ca. 170° unter teilweiser Verkohlung 1.4-Bis-[3-nitro-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587).

Essigsäure-[N-methyl-3-nitro-anilid], N-Methyl-3-nitro-acetanilid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-3-nitro-anilin, Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 777). — Nadeln (aus Wasser). F: 94—95° (M., S.). — $2C_9H_{10}O_3N_2 + HBr + 2Br$. Dunkelgelbe, gut ausgebildete Prismen. Verliert allmählich Brom (WHEELER, BARNES, PRATT, *Am.* **19**, 680). — $2C_9H_{10}O_3N_2 + HBr + 4I$. Schwarze, mikroskopische Nadeln (W., B., P.). — $C_9H_{10}O_3N_2 + HBr$ (W., B., P.).

Essigsäure-[N-äthyl-3-nitro-anilid], N-Äthyl-3-nitro-acetanilid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-3-nitro-anilin und Essigsäureanhydrid (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 550). — Hellgelbe Nadeln. F: 88—89°.

N.N-Diacetyl-3-nitro-anilin, N-[3-Nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Essigsäure-[3-nitro-anilid], Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TASSINARI, *G.* **24** I, 447). — Krystalle (aus Äther). F: 76—77°. Leicht löslich in Benzol und Äther.

α-**Brom-propionsäure-[3-nitro-anilid]** $C_9H_9O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 137³ (BISCHOFF, *B.* **31**, 3238).

α-**Brom-buttersäure-[3-nitro-anilid]** $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 99° (B., *B.* **31**, 3238).

α-**Brom-isobuttersäure-[3-nitro-anilid]** $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. Prismen. F: 99³ (B., *B.* **31**, 3238).

α-**Brom-isovaleriansäure-[3-nitro-anilid]** $C_{11}H_{13}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. Prismatische Nadeln. F: 107° (B., *B.* **31**, 3238).

Benzoesäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Wurde beim Nitrieren von Benzanilid mit einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salpetersäure nur einmal in größerer Menge erhalten (HÜBNER, MEARS, *A.* **208**, 296). Aus 3-Nitro-anilin und Benzoylchlorid (BELL, *B.* **7**, 498). — *Darst.* Aus 3-Nitro-anilin in Aceton mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3342). — Blätter (aus Amylalkohol). F: 152° (B.), 155,5° (H., M.), 157³ (LEY, *B.* **34**, 2629). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Äther (H., M.). — Gibt beim Nitrieren drei Trinitro-benzanilide (F: 178³, 202³, 212°) (H., v. SCHWARTZ, *B.* **10**, 1708).

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-benzamidin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid $C_6H_5\cdot CCl{:}N\cdot C_6H_5$ (S. 272) und 3-Nitro-anilin oder aus Benzoesäure-[3-nitro-phenylimid]-chlorid $C_6H_5\cdot CCl{:}N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (S. 705) und Anilin in äther. Lösung (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1785). — Citronengelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 117,5—118°.

3-Nitro-benzoesäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) und 3-Nitro-anilin in äther. Lösung (HUGH, *B.* **7**, 1268). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 187° (H.). Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in heißem Wasser (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* **8**, 37).

Benzoesäure-[N-methyl-3-nitro-anilid] $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-3-nitro-anilin (S. 700) und Benzoylchlorid (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 778). — Tafeln (aus kochendem Wasser). F: 104—105°.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erhielten VAN DUIN, ROETERS VAN LENNEP, *R.* **39**, 148, hierbei statt des 2.4.5-Trinitro-anilins das 2.3.4.6-Tetranitro-anilin.

N-Methyl-N'-phenyl-N-[3-nitro-phenyl]-benzamidin $C_{20}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid (S. 272) und N-Methyl-3-nitro-anilin (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1787). — Citronengelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 97,5°. — Das Hydrojodid schmilzt bei 242°.

Benzoesäure-[3-nitro-phenylimid]-chlorid, N-[3-Nitro-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[3-nitro-anilid] (S. 704) und PCl_5 (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1786). — Blättchen oder Prismen (aus Benzol). F: 80° (v. P., H.), 80—82° (LEY, *B.* **34**, 2629). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (v. P., H.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-benzamidin $C_{20}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[3-nitro-phenylimid]-chlorid (s. o.) und Methylanilin in äther. Lösung (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1786). — Citronengelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 107,5°. — Das Hydrojodid schmilzt bei 235°.

Oxalsäure-mono-[3-nitro-anilid], [3-Nitro-phenyl]-oxamidsäure, 3-Nitro-oxanilsäure $C_8H_6O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des sauren 3-Nitro-anilinoxalats mit Alkohol (ANSELMINO, *C.* **1908** I, 753). — F: 158°.

Oxalsäure-äthylester-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) und 3-Nitro-anilin bei 120° (L. WEISS in FEHLINGs Neuem Handwörterbuch der Chemie [Braunschweig 1886], Bd. IV, S. 965). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 150°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

Oxalsäure-anilid-[3-nitro-anilid], N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-oxamid, 3-Nitro-oxanilid $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-[3-nitro-anilid]-hydroxylamid (s. u.) durch Erhitzen mit Anilin auf 170° (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1569). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 204°.

Oxalsäure-bis-[3-nitro-anilid], N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-oxamid, 3.3'-Dinitro-oxanilid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Oxalsäure und 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin beim Erhitzen auf 150° (TAUSSIG, *M.* **25**, 389). Aus Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) und 3-Nitro-anilin bei 130° (L. WEISS in FEHLINGs Neuem Handwörterbuch der Chemie [Braunschweig 1886], Bd. IV, S. 956). — Blättchen (aus Anilin + Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 270° (L. W.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Anilin (L. W.).

Oxalsäure-bis-[3-nitro-phenylamidin], „Cyan-3-nitro-anilin" $C_{14}H_{12}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von 3-Nitro-anilin (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 530). — Braun. Löslich in Alkohol.

Oxalsäure-[3-nitro-anilid]-hydroxylamid, 3-Nitro-oxanilsäure-hydroxylamid, 3-Nitro-oxanilhydroxamsäure $C_8H_7O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-[3-nitro-anilid] (s. o.) und Hydroxylamin in alkoh. Lösung (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1568). — Farblose Nadeln (aus Essigsäure). F: 161° (Zers.). — Hydroxylaminsalz. Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 188° (Zers.).

3-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetat $C_{10}H_9O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-oxanilhydroxamsäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (P., A., B., C., *Soc.* **81**, 1569). — Weiße Nadeln (aus Essigsäure). F: 184° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Chloroform. — Ammoniumsalz. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (Zers.).

Bernsteinsäure-mono-[3-nitro-anilid], N-[3-Nitro-phenyl]-succinamidsäure, 3-Nitro-succinanilsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Succinanilsäure (S. 295) in Schwefelsäure mit Salpetersäure (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1589). Durch Behandeln von 3-Nitro-succinanil $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\langle{CO-CH_2 \atop CO-CH_2}$ (Syst. No. 3201) mit warmer Sodalösung (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 54). Bei der Kondensation von 3-Nitro-anilin mit Bernsteinsäureanhydrid in Essigester (Syst. No. 2475) (R. ME., J. MA.). — Farblose Blättchen (aus Essigester). F: 181—182° (R. ME., J. MA.). — Natriumsalz. Nadeln (R. ME., J. MA.).

Phthalsäure-mono-[3-nitro-anilid], N-[3-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit warmer Sodalösung (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 54) oder 10%iger Natronlauge (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1889). Durch Kondensation von 3-Nitro-anilin mit Phthalsäureanhydrid in Essigester (Syst. No. 2479) (R. ME., J. MA.). —

Prismen (aus 40%igem Alkohol) (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1159). Schmilzt bei 201° unter Gasentwicklung, wird sogleich wieder fest und schmilzt zum zweitenmal (als N-[3-Nitrophenyl]-phthalimid) bei 240° (R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415** [1918], 48). — **Butylaminsalz** $C_4H_{11}N + C_{14}H_{10}O_5N_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 169° (T., B.). — **Isobutylaminsalz** $C_4H_{11}N + C_{14}H_{10}O_5N_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 182° (T., B.). — **Isoamylaminsalz** $C_5H_{13}N + C_{14}H_{10}O_5N_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 172° (T., B.).

3-Nitro-phthalsäure-bis-[3-nitro-anilid] $C_{20}H_{13}O_8N_5 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalylchlorid (Bd. IX, S. 827) und 3-Nitro-anilin in trocknem Äther (CHAMBERS, *Am. Soc.* **25**, 611). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 225—230° (Zers.).

3-Nitro-carbanilsäure-methylester $C_8H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure-bromamid (Bd. IX, S. 384) und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (FOLIN, *Am.* **19**, 325). Aus 3-Nitro-anilin und Chlorameisensäure-methylester (Bd. III, S. 9) (F.). — Gelbe Oktaeder. F: 147—149°.

3-Nitro-carbanilsäure-äthylester, [3-Nitro-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzamid (Bd. IX, S. 381) durch Brom und alkoh. Natriumäthylatlösung (JEFFREYS, *Am.* **22**, 41). In geringer Ausbeute aus 3-Nitro-benzoesäure-bromamid und alkoh. Natriumäthylatlösung (SWARTZ, *Am.* **19**, 304). Aus 3-Nitro-anilin und Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) (Sw.). Beim Kochen von 3-Nitro-benzazid (Bd. IX, S. 388) mit viel absol. Alkohol (CURTIUS, STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 230). Aus 3-Nitro-phenylisocyanat mit absol. Alkohol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 589). — Hellgelbe Nadeln. F: 56° (C., St., R.), 56—57° (V.), 65° (Sw.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Wasser (Sw.).

3-Nitro-carbanilsäure-chlorid, Chlorameisensäure-[3-nitro-anilid] $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-carbanilsäure-äthylester (s. o.) durch Behandlung mit PCl_5 in wenig Chloroform bei 55—65° und Durchleiten von Chlorwasserstoff durch das Reaktionsprodukt unter starker Kühlung (FOLIN, *Am.* **19**, 337). — Farblose Krystalle. F: 102° (Zers.).

[3-Nitro-phenyl]-harnstoff $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von feuchtem Chlorcyan (Bd. III, S. 38) auf eine äther. Lösung von 3-Nitro-anilin (HOFMANN, *A.* **67**, 156; **70**, 137). Aus 3-Nitro-anilin und KNCO in Eisessiglösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 280). Aus Chlorameisensäure-[3-nitro-anilid] (s. o.) oder aus 3-Nitro-phenylisocyanat (S. 708) durch Einw. von Ammoniak (FOLIN, *Am.* **19**, 338). Durch kurzes Kochen von 3-Nitro-phenylcyanamid (S. 707) mit alkoh. Salzsäure (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 72; *A. ch.* [8] **15**, 178). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 195° (Zers.). (F.), 187—194° (WA., WL.).

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff, 3-Nitro-carbanilid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylurethan (S. 320) mit 3-Nitro-anilin (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 142). Aus Phenylisocyanat (S. 437) und 3-Nitro-anilin (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 322). Aus 3-Nitro-thiocarbanilid (S. 708) und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* **7**, 1236). — Hellgelbe Nadeln. F: 197° (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2573), 198,5° (L.).

N-[3-Brom-phenyl]-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff, 3-Brom-3'-nitro-carbanilid $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3-Brom-phenylisocyanat (S. 635) und 3-Nitro-anilin in Benzollösung (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 45). — Nadeln. F: 214—215°. Leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff, 3.3'-Dinitro-carbanilid $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit Urethan (Bd. III, S. 22) auf 220° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 131). Aus 3-Nitro-anilin und $COCl_2$ im Einschlußrohr bei 130° (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 43). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Kohlensäure-diphenylester (Bd. VI, S. 158) mit 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin auf 200° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 151). Bei 1-stdg. Kochen von 3-Nitro-benzazid (Bd. IX, S. 388) mit viel Wasser (CURTIUS, STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 229). Man erhitzt 2,7 g 3-Nitro-anilin und 1,3 g krystallisierte Oxalsäure, bis die Gasentwicklung größtenteils beendet ist, fügt zur noch geschmolzenen Masse 2,2 g HgO und erhitzt weiter bis zum Aufhören der Gasentwicklung (TAUSSIG, *M.* **25**, 389). Aus 3.3'-Dinitro-thiocarbanilid durch Entschwefelung mit PbO (BRÜCKNER, *B.* **7**, 1235) oder mit Jod in alkoh. Lösung (LOSANITSCH, *B.* **16**, 49). Aus Carbanilid (S. 352) und konz. Salpetersäure unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 213 [1]). — 3.3'-Dinitro-carbanilid existiert in drei Formen; aus alkoh. Lösung krystallisieren bei Zimmertemperatur gelbe Lamellen, bei ca. 50° weiße Nadeln, bei höherer Temperatur gelbe Krystalle. Bei 60° wird die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Form undurchsichtig, dann weiß; bei 180° wird die bei ca. 50° erhaltene weiße Form undurchsichtig, dann gelb.

---

[1]) Vgl. indessen die nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von REUDLER, *R.* **33** [1914], 59, 76.

Alle drei Formen krystallisieren monoklin (OFFRET, VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 788; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, **149**, 178). Für den Schmelzpunkt des 3.3'-Dinitro-carbanilids finden sich die Angaben: 233° (L.; TAU.; H. RICH.), 234° (C., STR., RA.), 235° (MA., RI.-RO.), 242° (OF., VI.). Leicht löslich in heißem Alkohol (L.), schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol (C.).

3.3'.x.x-Tetranitro-carbanilid $C_{13}H_8O_9N_6$. *B.* Entsteht aus 3.3'-Dinitro-carbanilid und warmer konz. Salpetersäure (C., STR., RA., *J. pr.* [2] **52**, 230). — Gelbe Nädelchen.

N-Methyl-N-phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin und 1 Mol.-Gew. N-Methyl-carbanilsäure-chlorid (S. 417) bei 90° (LELLMANN, BENZ, *B.* **24**, 2112). — Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 230°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N.N-Diphenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{15}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbamidsäure-chlorid (S. 428) und 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin bei 120° (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2121). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: **154—155°**. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, sehr wenig in Äther und Petroläther.

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus (rohem) O-Methyl-N-[3-nitro-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff (s. u.) durch Behandlung mit Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 221). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol.

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[3-nitro-benzoyl]-harnstoff $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei Einw. von verdünnter, alkoholischer Natriumäthylatlösung auf 3-Nitro-benzoesäure-bromamid (Bd. IX, S. 384) (SWARTZ, *Am.* **19**, 306). Durch Erhitzen von 3-Nitro-phenylisocyanat (S. 708) und 3-Nitro-benzamid (Bd. IX, S. 381) auf 150° (FOLIN, *Am.* **19**, 339). — F: 230° (F.).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-[3-Nitro-phenyl]-allophansäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetats (S. 705) durch Kochen mit absol. Alkohol (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1569). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Löslich in Kalilauge, wird durch Säuren wieder gefällt.

Allophansäure-[3-nitro-anilid], ω-[3-Nitro-phenyl]-biuret $C_8H_8O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen einer Lösung des Ammoniumsalzes des 3-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetats mit verdünntem wäßrigem Ammoniak (P., A., B., C., *Soc.* **81**, 1569). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 178°. Schwer löslich in Natronlauge.

Carbonyl-bis-[ω-(3-nitro-phenyl)-harnstoff] (?)[1]) $C_{15}H_{12}O_7N_6 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CO$ (?). *B.* Aus 3-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetat durch Erhitzen mit Wasser (P., A., B., C., *Soc.* **81**, 1569). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 142° (Zers.).

O-Methyl-N-[3-nitro-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{15}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Monothiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) und 3-Nitro-anilin (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 364; vgl. WHEELER, *J.*, *Am.* **24**, 221). — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol). F: 86—88° (J., M.).

O-Äthyl-N-[3-nitro-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{16}H_{15}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-anilin auf Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 366). — Prismen (aus Alkohol). F: 86—88°.

N-Cyan-3-nitro-anilin, 3-Nitro-phenylcyanamid $C_7H_5O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CN$. *B.* Durch Lösen des [3-Nitro-phenyl]-pseudothiohydantoins $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N<\begin{matrix}C(:NH)\cdot S\\ CO——CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) in NaOH und Neutralisieren mit Eisessig (JOHNSON, CRAMER, *Am. Soc.* **25**, 491). Aus 3-Nitro-anilin und Bromcyan in wäßrig-alkoholischer Lösung beim Kochen (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 72; *A. ch.* [8] **15**, 178). — Hellgelbe Nadeln. F: 130° (P.), 133—134° (J., C.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Benzol, schwer in Wasser (P.). Löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe (P.).

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Nitro-thiocarbanilid (S. 708) mit alkoh. Ammoniak und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* **7**, 1236). — Gelb, krystallinisch. F: 131—132°.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{11}O_4N_5 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:NH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine äther.

---

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41** [1919], 1009.

Lösung von 3-Nitro-anilin (HOFMANN, *A.* **67**, 156). Beim Behandeln von 3.3'-Dinitro-thiocarbanilid (s. u.) mit alkoh. Ammoniak und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* 7, 1235). — Schuppen. F: 190° (BR.). Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Äther (Ho.). — $C_{13}H_{11}O_4N_5$ + HCl (Ho.). — $2C_{13}H_{11}O_4N_5 + 2HCl + PtCl_4$ (Ho.).

N.N'-Diphenyl-N''-[3-nitro-phenyl]-guanidin $C_{19}H_{16}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(NH\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-thiocarbanilid (s. u.), Anilin und PbO (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 3-Nitro-thiocarbanilid mit Jod (LOSANITSCH, *B.* **16**, 49). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 159° (Lo.). — $2C_{19}H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (BR.).

Orthokohlensäure-tetrakis-[3-nitro-anilid] $C_{25}H_{22}O_8N_8 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_4C$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Jodcyan (HÜBNER, *B.* **10**, 1719). — Grüner Niederschlag. F: 286°. — $Na_2C_{25}H_{18}O_8N_8$. Braun. Unlöslich in Wasser.

N-[3-Nitro-anilinoformyl]-N'-benzoyl-hydrazin, 4-[3-Nitro-phenyl]-1-benzoyl-semicarbazid $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-benzazid (Bd. IX, S. 388) mit 1 Mol.-Gew. Benzhydrazid (Bd. IX, S. 319) und Aceton (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 522). — Pulver. F: 226°.

3-Nitro-thiocarbanilsäure-O-methylester $C_8H_8O_3N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-phenylsenföl (S. 709) mit Methylalkohol (STEUDEMANN, *B.* **16**, 551). — Nadeln. F: 119—120°.

3-Nitro-thiocarbanilsäure-O-äthylester, [3-Nitro-phenyl]-monothiourethan $C_9H_{10}O_3N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 3-Nitro-anilin mit CS_2 in schwach alkalisch-alkoholischer Lösung (LOSANITSCH, *B.* **16**, 49). Bei der Einw. von Jod auf eine alkoh. Lösung von 3-Nitro-thiocarbanilid (s. u.) (Lo.). Beim Kochen von 3-Nitro-phenylsenföl mit Alkohol (STEUDEMANN, *B.* **16**, 550). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 115° (Lo.; ST.). Leicht löslich in Alkohol; löslich in Kalilauge (Lo.).

[3-Nitro-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_7O_2N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenylsenföl und alkoh. Ammoniak (STEUDEMANN, *B.* **16**, 550). — Citronengelbe Krystalle. F: 157—158°.

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-thioharnstoff, 3-Nitro-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}O_2N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Phenylsenföl (S. 453) bei 100° (BRÜCKNER, *B.* 7, 1235). — Nadeln oder gelbe Krusten. F: 155° (LOSANITSCH, *B.* **14**. 2365; KJELLIN, *B.* **36**, 197). Wenig löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol (Lo.). — Geschwindigkeit der Alkylierung mit Jodäthyl und Natriumäthylat: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Spaltet sich schon beim Kochen der alkoh. Lösung einerseits in Anilin und 3-Nitro-phenylsenföl, andererseits in 3-Nitro-anilin und Phenylsenföl; in weiterer Reaktion entstehen dann N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-thioharnstoff (ELBS, SCHLEMMER, *J. pr.* [2] **67**, 480). 3-Nitro-thiocarbanilid liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Phenylsenföl, 3-Nitro-phenylsenföl. Acetanilid und andere Produkte (STEUDEMANN, *B.* **16**, 2331). Gibt beim Kochen mit Anilin 3-Nitro-anilin und Thiocarbanilid (GEBHARDT, *B.* **17**, 3045).

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-thioharnstoff, 3.3'-Dinitro-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}O_4N_4S = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin, Alkohol, CS_2 und Kali (BRÜCKNER, *B.* **6**, 1103; *B.* 7, 1234). Aus 3-Nitro-phenylsenföl und 3-Nitro-anilin (STEUDEMANN, *B.* **16**, 550). — Gelbe Nadeln. F: 160—161° (B., *B.* **6**, 1103).

S-Methyl-N-[3-nitro-phenyl]-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{13}O_3N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und 3-Nitro-anilin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 412). — Prismen (aus Alkohol). F: 71—72°.

N-Benzoyl-N-cyan-3-nitro-anilin, [3-Nitro-phenyl]-benzoyl-cyanamid $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 3-Nitro-phenylcyanamids (S. 707) und Benzoylchlorid (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 72; *A. ch.* [8] **15**, 179). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 109°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-phenylisocyanat, 3-Nitro-phenylcarbonimid $C_7H_4O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CO$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-benzazid (Bd. IX, S. 388) in Benzol auf dem Wasserbade (STOERMER, *B.* **42**, 3133). Durch Zusammengießen einer Lösung von Phosgen in Toluol und einer Lösung von 3-Nitro-anilin in Benzol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 587). Durch Erhitzen von 3-Nitro-carbanilsäure-chlorid (S. 706) im Luftstrome (FOLIN, *Am.* **16**, 339). — Weiße Blättchen. F: 49—50° (F.). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Äther und siedendem Ligroin (V.).

N.N'.N''-Tris-[3-nitro-phenyl]-guanidin $C_{19}H_{14}O_6N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf eine alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-

thioharnstoff (S. 708) (LOSANITSCH, *B.* 16, 49). — Gelbe Blättchen. F: 189°. Löslich in heißem Alkohol. Löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

3-Nitro-phenylisothiocyanat, 3-Nitro-phenylsenföl $C_7H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$. *D.* Man löst 3-Nitro-thiocarbanilid (S. 708) in heißem Essigsäureanhydrid, setzt etwas Wasser zu und kocht. Man läßt erkalten, fällt mit Wasser, preßt den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus CS_2 und Eisessig um (STEUDEMANN, *B.* 16, 549, 2334). — Nadeln (aus Eisessig). F: 60,5°. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 275—280°. Riecht nur in der Wärme stechend. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. — Verbindet sich mit Basen und sehr leicht mit Alkoholen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° im Druckrohr entstehen CO_2, H_2S und N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-thioharnstoff (S. 708). Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung entsteht glatt 3-Nitroanilin.

3-Nitro-anilinoessigsäure, N-[3-Nitro-phenyl]-glycin $C_8H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Chloressigsäure in Gegenwart von wäßr. Natriumacetatlösung und etwas Soda (DEUTSCH, *J. pr.* [2] 76, 352). Neben etwas 3-Nitro-anilinoessigsäure-[3-nitro-anilid] (S. 710) aus 3-Nitro-anilin, Chloressigsäure und wasserfreiem Natriumacetat bei ca. 150° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* 40, 5015). - Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 156° (korr.) (D.), 158—159° (B., T.). Leicht löslich in Alkohol und Petroläther (D.). — Gibt beim Schmelzen 1.4-Bis-[3-nitro-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (D.).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g Chloressigester und 20 g 3-Nitro-anilin bei zweitägigem Kochen mit wenig Alkohol (DEUTSCH, *J. pr.* [2] 76, 353). Beim Einleiten von HCl in die absolut-alkoholische Lösung des N-[3-Nitrophenyl]-glycins (D.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°.

4-tert.-Butyl-phenoxyessigsäure-[3-nitro-anilid] $C_{18}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 4-tert.-Butyl-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 524) und 3-Nitro-anilin auf 150° (BRADLEY, KNIFFEN, *Am.* 19, 74). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 136—139°. Sehr wenig löslich in Ligroin.

α-[3-Nitro-anilino]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und α-Brom-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 255) (BISCHOFF, *B.* 30, 2766). — Gelbe Nädelchen (aus Äther). F: 203°.

α-Phenoxy-propionsäure-[3-nitro-anilid] $C_{15}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4,25 g Natriumphenolat und 10 g α-Brom-propionsäure-[3-nitro-anilid] (S. 704) in 100 ccm Toluol bei 5—6-stdg. Kochen (BISCHOFF, WATSCHJANZ, *B.* 34, 2062). — Prismen (aus Alkohol). F: 118°. Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, in kaltem Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, zumal in der Hitze. Unlöslich in Mineralsäuren.

α-Phenoxy-buttersäure-[3-nitro-anilid] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4,19 g Natriumphenolat und 10 g α-Brom-buttersäure-[3-nitro-anilid] (S. 704) bei 7-stdg. Kochen in Toluol (B., W., *B.* 34, 2062). — Krystallblättchen. F: 81°.

α-Phenoxy-isobuttersäure-[3-nitro-anilid] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4,19 g Natriumphenolat und 10 g α-Brom-isobuttersäure-[3-nitro-anilid] (S. 704) in siedendem Toluol (B., W., *B.* 34, 2062). Aus 6,9 g 3-Nitro-anilin in Benzol und einer Benzol-Lösung von 5 g α-Phenoxy-isobuttersäure-chlorid (B., W.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-[3-nitro-anilid] $C_{17}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der entsprechenden Isobuttersäureverbindung (BISCHOFF, WATSCHJANZ, MITT, *B.* 34, 2063). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 77°.

Salicylsäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylsäure, 3-Nitro-anilin und PCl_3 (WANSTRAT, *B.* 6, 337). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 217—218°. — Wird von alkoh. Schwefelammonium zu N-Salicoyl-m-phenylendiamin $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Syst. No. 1762) reduziert (BELL, *Chem. N.* 31, 244).

[d-Weinsäure]-mono-[3-nitro-anilid], N-[3-Nitro-phenyl]-d-tartramidsäure, 3-Nitro-d-tartranilsäure $C_{10}H_{10}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. — **3-Nitro-anilin-Salz** $C_6H_6O_2N_2 + C_{10}H_{10}O_7N_2$. *B.* Beim Schmelzen von 3-Nitro-anilin mit d-Weinsäure (TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* 31, 1317). — Gelbe Krystalle. F: 172°.

[d-Weinsäure]-bis-[3-nitro-anilid], N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-d-tartramid, 3.3'-Dinitro-d-tartranilid $C_{16}H_{14}O_8N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)—]_2$. *B.* Aus d-Tartranilid (S. 512) durch Einw. von HNO_3 in Gegenwart von Oxalsäure (TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* 31, 1318). — F: 224°.

Citronensäure-tris-[3-nitro-anilid], N.N'.N''-Tris-[3-nitro-phenyl]-citramid, 3.3'.3''-Trinitro-citranilid $C_{24}H_{20}O_{10}N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Citronensäure-trianilid (S. 514) durch Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,46)

(TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1591, 1594; vgl. auch SCHNEIDER, *B.* **21**, 666) oder durch Nitrieren mit Salpetersäure in Gegenwart von Oxalsäure (TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1315, 1318). — Gelb. F: 122° (T., BU.).

[3-Nitro-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril, 3-Nitro-anil des Benzoylcyanids, [3-Nitro-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{14}H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von N-[α-Cyan-benzyl]-3-nitro-anilin (Syst. No. 1905) mit $KMnO_4$ in Aceton (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3338). — Hellgelbe Krystalle. F: 120°.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Äthylenbromid und 3-Nitro-anilin bei 120—130° im Bombenrohr (GATTERMANN, HAGER, *B.* **17**, 778) oder unter Zusatz von Natriumacetat bei ca. 150° im Ölbade (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5013). — Rotgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 206° (G., H.), 206—208° (B., T.). Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in kochendem Eisessig (B., T.). Verbindet sich nur mit starken Säuren. Die Salze werden durch Wasser zerlegt (B., T.). — Gibt mit Äthylenbromid und Natriumacetat bei 145° im Druckrohr 1.4-Bis-[3-nitro-phenyl]-piperazin (Syst. No. 3460) (B., T.).

3-Nitro-anilinoessigsäure-[3-nitro-anilid] $C_{14}H_{12}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben viel N-[3-Nitro-phenyl]-glycin (S. 709) aus 3-Nitro-anilin, Chloressigsäure und Natriumacetat bei ca. 150° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5016). — Braunes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 201—202°.

N-Chlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Zusatz einer Chlorkalklösung zu einer Lösung von 3-Nitro-acetanilid in Eisessig (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3059). — Gelbliche Prismen. F: 102°. — Beim längeren Stehen der Eisessiglösung bilden sich 3-Nitro-acetanilid, 4-Chlor-3-nitro-acetanilid (S. 732) und 6-Chlor-3-nitro-acetanilid (S. 732).

N-Brom-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer Chloroformlösung von 3-Nitro-acetanilid mit einer Lösung von unterbromiger Säure bei Gegenwart von $KHCO_3$ (CH., O., E., *B.* **33**, 3059). — Gelbe Prismen. F: 135—136°. — Lagert sich in Eisessig in ein Gemisch von 4-Brom-3-nitro- und 6-Brom-3-nitro-acetanilid (S. 738, 739) um.

Äthylensulfonsäure-[3-nitro-anilid] $C_8H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen der konz. Benzollösung von 3 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin und 1 Mol.-Gew. Äthan-α.β-bis-[sulfonsäurechlorid] (Bd. IV, S. 11) (AUTENRIETH, KOBURGER, *B.* **36**, 3630). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 119°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe löslich.

Benzolsulfonsäure-[3-nitro-anilid] $C_{12}H_{10}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und 3-Nitro-anilin in Benzol (LELLMANN, *B.* **16**, 594). Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid mit 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin einige Minuten zum Schmelzen (OPOLSKI, *B.* **40**, 3533). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 136—137° (O.), 133,5° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 80), 131—132° (L.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, sehr leicht in Benzol (L.). — $NH_4C_{12}H_9O_4N_2S$. Gelbe Krystalle; verliert leicht NH_3 (O.). — $2NH_4C_{12}H_9O_4N_2S + C_6H_6$. Orange bis rot; krystallinisch; verliert an der Luft NH_3 und Benzol (O.). — $AgC_{12}H_9O_4N_2S$. Blaßgelbe Krystalle (O.).

p-Toluolsulfonsäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) und 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin in siedendem Toluol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **88**, 1292). — Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 137—138° (unter Rotfärbung).

Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-tris-[3-nitro-anilid] $C_{24}H_{18}O_{12}N_6S_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2)_3C_6H_3$. *B.* Aus Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid (Bd. XI, S. 227) und 3-Nitro-anilin in siedendem Pyridin (MORGAN, PICKARD, *Soc.* **97**, 54). — Weiße Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 199°. Leicht löslich in Eisessig und in wäßr. Alkali.

Benzolsulfonsäure-[N-methyl-3-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[3-nitro-anilid], CH_3I und KOH in siedendem Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 85). Aus dem Silbersalz des Benzolsulfonsäure-[3-nitro-anilids] und CH_3I (OPOLSKI, *B.* **40**, 3534). — Farblose Nadeln. F: 83° (Mo., MI.), 82—83° (O.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Petroläther (Mo., MI.).

N-Thionyl-3-nitro-anilin $C_6H_4O_3N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:SO$. *B.* Aus Thionylchlorid und 3-Nitro-anilin in der Wärme (MICHAELIS, *B.* **24**, 755). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Äther). F: 63,5°.

N-Nitroso-N-methyl-3-nitro-anilin, Methyl-[3-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren

Lösung von N-Methyl-3-nitro-anilin (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 548). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 68—70°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Nitroso-N-äthyl-3-nitro-anilin, Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 546). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 47° (N., STR.), 41—42° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **51**, 441).

N.3-Dinitro-anilin, 3-Nitro-phenylnitramin, 3-Nitro-diazobenzolsäure $C_6H_5O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

Phosphorsäure-diäthylester-[3'-nitro-anilid], 3-Nitro-anilin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_5N_2P = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf Phosphorsäure-dichlorid-[3-nitro-anilid] (MICHAELIS, *A.* **326**, 237). — Farblose Nädelchen. F: 120°.

Phosphorsäure-dichlorid-[3-nitro-anilid], „m-Nitranilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_5O_3N_2Cl_2P = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Aus salzsaurem 3-Nitro-anilin und $POCl_3$ durch Erhitzen unter Zusatz von Xylol (MI., *A.* **326**, 237). — F: 94°. Leicht veränderlich. — Gibt mit Anilin das bei 177° schmelzende — nicht näher beschriebene — Phosphorsäure-dianilid-[3-nitro-anilid].

4-Nitro-anilin, p-Nitranilin $C_6H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) beim Erhitzen mit überschüssigem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 130—180° (Clayton Aniline Co., D. R. P. 148749; *C.* **1904** I, 554; vgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* **2**, 119; *Z.* **1870**, 232). Aus 4-Chlor-1-nitro-benzol beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak in Gegenwart von Natriumjodid unter Druck auf 100° (WOHL, *B.* **39**, 1953). Beim Erhitzen von 4-Brom-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 180° (WALKER, ZINCKE, *B.* **5**, 114). Beim Behandeln von p-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 261) mit alkoh. Schwefelammonium (RINNE, ZINCKE, *B.* **7**, 871). Aus p-Dinitro-benzol beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170°, neben 4-Nitro-phenetol (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 132). Bei 16-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-phenol mit 35%igem wäßr. Ammoniak auf 190° bis 200° (MERZ, RIS, *B.* **19**, 1754). Aus 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) und wäßr. Ammoniak (D: 0,93) bei 200° (SALKOWSKI, *A.* **174**, 281). Man führt Acetanilid in 4-Nitro-acetanilid (Näheres siehe bei diesem S. 719) über und verseift dieses durch Destillieren mit Kali (HOFMANN, *J.* **1860**, 350), durch Kochen mit Natronlauge (MELDOLA, *Soc.* **43**, 427 Anm.) oder mit starker Salzsäure (WITT, *B.* **6**. 144). Man erwärmt rohe [Nitrophenyl]-phthalamidsäure [erhalten aus Phthalanil (Syst. No. 3210) durch Verseifen zu Phthalanilsäure und nachfolgendes Nitrieren oder durch Nitrieren und nachfolgendes Verseifen des Nitrierungsproduktes] am Rückflußkühler mit Anilin auf 120—130°, behandelt die Schmelze zur Entfernung von überschüssigem Anilin und etwas 2-Nitro-anilin mit Wasserdampf und gewinnt aus dem Rückstand durch Auskochen mit Wasser 4-Nitro-anilin, während Phthalanil ungelöst bleibt (LESSER, D. R. P. 148874; *Frdl.* **7**, 65; *C.* **1904** I, 555). Man nitriert Phthalanil mit Salpeterschwefelsäure bei 0°, erhitzt das Reaktionsprodukt mit Anilin im Druckrohr auf 170—180°, behandelt nach dem Erkalten den Rohrinhalt mit Wasserdampf, wobei überschüssiges Anilin und etwas 2-Nitro-anilin überdestillieren, und gewinnt aus dem Rückstand durch Auskochen mit Wasser 4-Nitro-anilin, während Phthalanil ungelöst bleibt (LESSER, D. R. P. 141893; *Frdl.* **7**, 84; *C.* **1903** I, 1325). Bei der Oxydation von 4-Nitroso-anilin (Chinon-imid-oxim, Bd. VII, S. 625) mit $KMnO_4$ (O. FISCHER, *A.* **286**, 154). Bei der Oxydation von p-Phenylendiamin mit Na_2O_2-Lösung (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3084) oder mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3827). Man löst schwefelsaures Anilin in viel kalter konzentrierter Schwefelsäure und fügt tropfenweise bei starker Abkühlung die berechnete Menge rauchender, ebenfalls mit H_2SO_4 stark verdünnter Salpetersäure hinzu; man verdünnt mit Eiswasser, neutralisiert mit Soda, filtriert die ausgeschiedenen Nitroaniline ab und destilliert sie mit Wasserdampf; hierbei geben 2- und 3-Nitro-anilin über, während 4-Nitro-anilin zurückbleibt (HÜBNER, *B.* **10**, 1716; *A.* **208**, 299). Durch Nitrierung von 18,1 kg Benzalanilin (S. 195), gelöst in 70 kg konz. Schwefelsäure mi einem Gemisch von 10,8 kg Salpetersäure (40° Bé) und 10,8 kg konz. Schwefelsäure bei 5—10° und Einfließenlassen des Reaktionsproduktes in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 72173; *Frdl.* **3**, 48).

Hellgelbe, fast geschmacklose Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *J.* **1878**, 416; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 181). F: 145° (MERZ, RIS), 145,9° (KÖRNER, *G.* **4**, 319; *J.* **1875**, 345), 146° (RINNE, ZINCKE); 147° (HÜBNER). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von 2- und 3-Nitro-anilin) (HÜBNER). D_4: 1,424 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 563); D^{14}: 1,437 (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 115). Löslich in 45 Tln. kochendem und in 1250 Tln. Wasser von 18,5° (ARPPE, *A.* **93**, 361). Bei 20° lösen 100 Tle. Wasser 0,077 Tle. 4-Nitro-anilin, 100 Tle. Methylalkohol 9,59 Tle., 100 Tle. Äthylalkohol 5,84 Tle., 100 Tle. Äther 6,10 Tle., 100 Tle. Benzol 1,98 Tle., 100 Tle. Toluol 1,31 Tle. (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* **53**, 786). 100 ccm

95%iger Äthylalkohol lösen bei 15° 4,030 g (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1766). Über die Löslichkeit von 4-Nitro-anilin in Benzol, Nitrobenzol und Acetylen-dibromid vgl.: BOGOJAWLENSKI, BOGOLJUBOW, WINOGRADOW, *C.* 1907 I, 1738. Schmelzpunkte der Gemische von 3- und 4-Nitro-anilin: TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 822, der Gemische von 2- und 4-Nitro-anilin: TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1764. Kryoskopisches Verhalten von 4-Nitro-anilin in Nitrobenzol: GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] 9 II, 61; in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* 66, 143; *G.* 39 I, 574; vgl. dazu HANTZSCH, *Ph. Ch.* 99, 204; *G.* 39 II, 512. Die alkoh. Lösung zeigt bei niedriger Temperatur (flüssige Luft) kurz, aber intensiv goldgelbe Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* 1909 II, 959, 1618). Absorptionsspektrum: BALY, EDWARDS, STEWART, *Soc.* 89, 515. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1 \times 10^{-13}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von 4-Nitrobenzosäure in Wasser); $1,3 \times 10^{-12}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von 4-Brombenzoesäure in Wasser) (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* 25, 405); $1,24 \times 10^{-13}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FARMER, WARTH, *Soc.* 85, 1726). Wärmetönung bei der Neutralisation von 4-Nitro-anilin mit Salzsäure: LUGININ, *B.* 10, 974; *A. ch.* [5] 17, 245. Das Hydrochlorid wird durch Wasser leichter dissoziiert als das des 3-Nitro-anilins und schwerer als das des 2-Nitro-anilins (LELLMANN, *B.* 17, 2719). 4-Nitro-anilin bindet bei —75° 2HCl (KORCZYŃSKI, *B.* 41, 4379). Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von alkoh. Kali gelbbraun (HIRSCH, *B.* 39, 1899).

Bei der Oxydation von 4-Nitro-anilin mit neutralisierter Sulfomonopersäure entsteht hauptsächlich 4-Nitroso-1-nitro-benzol und 4.4'-Dinitro-azoxybenzol, daneben in geringer Menge p-Dinitro-benzol (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* 36, 3808). Gibt mit Hypochloriten zunächst N-Chlor-4-nitro-anilin, das sich weiter in 4.4'-Dinitro-azobenzol umwandelt (RASCHIG, *Z. Ang.* 20, 2069; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 83525; *Frdl.* 4, 1017; MEIGEN, NORMANN, *B.* 33, 2716). 4-Nitro-anilin gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat p-Phenylendiamin (ROHDE, *Z. El. Ch.* 7, 339), desgleichen beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser (BAMBERGER, *B.* 28, 250), beim Kochen mit Zinkstaub + Disulfitlösung (GOLDBERGER, *C.* 1900 II, 1014), bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (HOFMANN, *J.* 1863, 422). Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure: GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* 48, 447; durch alkal. Zinnoxydullösung: GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* 59, 425. Chlorierung zu 2-Chlor-4-nitro-anilin und 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin: FLÜRSCHEIM, *Soc.* 93, 1773. Fügt man zu einer sehr schwach erwärmten Lösung von 4-Nitro-anilin in Essigester überschüssiges Amylnitrit, so erhält man 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (PAWLEWSKI, *B.* 27, 1565). Dieses entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoh. Lösung von 4-Nitro-anilin (GRIESS, *A.* 121, 271), sowie bei Hinzufügen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ zu 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin, gelöst in verd. Salzsäure (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 49, 627). Leitet man in eine Lösung von 3 g 4-Nitro-anilin in etwa 40 g absol. Alkohol trocknen Chlorwasserstoff und fügt etwas überschüssiges Amylnitrit hinzu, so erhält man 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) (HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* 30, 90). Zur Diazotierung des 4-Nitro-anilins mit Natriumnitrit und Salzsäure teigt man 1,38 kg 4-Nitro-anilin mit 3,5 l Wasser an, löst unter Zusatz von 3,55 l Salzsäure von 30%, kühlt mit 5 kg Eis ab, gibt auf einmal unter Umrühren 0,75 kg $NaNO_2$ hinzu, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf und filtriert nach 10 Minuten langem Stehen (SCHULTZ, Chemie des Steinkohlenteers, IV. Aufl. [Braunschweig, 1926], S. 246). Zur Diazotierung des 4-Nitro-anilins vgl. auch: SCHWALBE, *C.* 1905 II, 1333; *Ch. Z.* 31, 717; ERBAN, MEBUS, *Ch. Z.* 31, 663, 678, 687. Bei der Einw. von N_2O_5 in CCl_4-Lösung auf eine äther. Lösung von 4-Nitro-anilin erhält man 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und 4-Nitro-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (HOFF, *A.* 311, 98). Bei der Behandlung von 4-Nitro-anilin mit KNO_3 in Schwefelsäuremonohydrat entstehen Pikramid (S. 763), etwas Pikrinsäure (Bd. VI, S. 265) und 2.4.6-Trinitro-phenylnitramin (WITT, WITTE, *B.* 41, 3090). Geschwindigkeit der Nitrierung in 95%iger Schwefelsäure: MARTINSEN, *Ph. Ch.* 50, 418. Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit konz. Salzsäure entsteht etwas Tetrachlorhydrochinon (Bd. VI, S. 851) (KÖNIG, *J. pr.* [2] 70, 35). Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht ein grüner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128088; *C.* 1902 I, 508). 3,5 g 4-Nitro-anilin geben bei 1—1¼-stdg. Erwärmen mit 4 g Methyljodid und 25 ccm Methylalkohol auf etwa 95° N-Methyl-4-nitro-anilin neben N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin (BAMBERGER, *B.* 27, 379). N-Methyl-4-nitro-anilin wird auch beim Erhitzen von 7 g 4-Nitro-anilin mit 10 g Dimethylsulfat auf 130—140° erhalten (ULLMANN, *A.* 327, 113). 4-Nitro-anilin gibt mit Äthylenbromid und Natriumacetat bei 150° N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-äthylendiamin (S. 726) (BORSCHE, TITSINGH, *B.* 40, 5014). Gibt beim Kochen mit Pentamethylendibromid in alkoh. Lösung N-[4-Nitro-phenyl]-piperidin (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* 40, 856). Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol entsteht 6-Nitro-chinolin (Syst. No. 3077) (LA COSTE, *B.* 16, 669). Fügt man zu einer fast siedenden, konzentrierten Lösung von 4-Nitro-anilin in

Alkohol eine 40%ige wäßr. Formaldehydlösung im Überschuß, so erhält man N.N'-Methylen-bis-[4-nitro-anilin] (PULVERMACHER, *B.* **25**, 2763). Bei der Einw. von Formaldehyd auf 4-Nitro-anilin in Eisessig + konz. Schwefelsäure entstehen N-[5-Nitro-2-amino-benzyl]-4-nitro-anilin $H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (Syst. No. 1778), N-[5-Nitro-2-methyl-amino-benzyl]-4-nitro-anilin (Syst. No. 1778), 6-Nitro-3-[4-nitro-phenyl]-chinazolin-dihydrid-(3.4) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3474), 6-Nitro-2-oxy-3-[4-nitro-phenyl]-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3508) und die Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$ (S. 714) (J. MEYER, STILLICH, *B.* **35**, 740; MAFFEI, *B.* **58** [1928], 261). Bei der Einw. von Formaldehyd auf 4-Nitro-anilin in Gegenwart von konz. Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{15}H_{12}O_4N_4$ (S. 714) (J. M., ST.). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 4-Nitro-anilin und Formaldehyd-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 578) in 50%igem Alkohol entsteht das Salz $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 717) (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2802). Trägt man in eine siedende wäßrige Lösung von 4 Tln. 4-Nitro-anilin eine kalte konz. Lösung von Chloressigsäure ein und kocht so lange, als noch Chloressigsäure nachweisbar ist, so erhält man 4-Nitro-anilinoessigsäure (S. 725) (Höchster Farbw., D. R. P. 88433; *Frdl.* **4**, 1156). 4-Nitro-anilin liefert mit Chloressigsäure in Gegenwart von Natriumacetat bei ca. 150° 4-Nitro-anilinoessigsäure und etwas 4-Nitro-anilinoessigsäure-[4-nitro-anilid] (S. 726) (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5016). Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf 125—130° entsteht reichlich α-[4-Nitro-anilino]-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2767; **31**, 3026). Gibt mit Diphenyl-carbonat 4.4'-Dinitro-carbanilid (S. 723) (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 149). Die Einw. von überschüssigem $COCl_2$ auf 4-Nitro-anilin führt zu 4-Nitro-phenylisocyanat (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 588). Liefert mit Thiophosgen 4-Nitro-phenylsenföl (JACOBSON, KLEIN, *B.* **26**, 2369). 4-Nitro-anilin gibt mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure beim Erwärmen in Alkohol 1-[4-Nitro-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin (Formel: OC—CH₂ / OC—CH·C₆H₅ / N·C₆H₄·NO₂) (Syst. No. 3221), in Eisessig 1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin (BORSCHE, *B.* **41**, 3894). Gibt mit α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) in siedendem Eisessig 1-[4-Nitro-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5012). Bei der Einw. von Bromcyan, gelöst in Eisessig, auf ein Gemisch von 4-Nitro-anilin und Pyridin in absol. Alkohol bei 70° entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des 1-[4-Nitro-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-nitro-anils] (S. 718) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 28; vgl. ZINCKE, *A.* **338**, 340). — 4-Nitro-anilin vermag Wolle gelb zu färben (KAYSER, *C.* **1903** I, 706). — 4-Nitro-anilin ist giftiger als 2- und 3-Nitro-anilin (GIBBS, HARE, *Am.* **11**, 443, 445).

$$O_2N\text{-}C_6H_3\langle{}^{CH_2-N-C_6H_4\cdot NO_2}_{N=CH}$$

4-Nitro-anilin findet vielfache Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen, z. B. von Paranitranilinrot (Syst. No. 2120; *Schultz, Tab.* No. 56), Chromotrop 2 B (*Schultz, Tab.* No. 57), Domingoblauschwarz (*Schultz, Tab.* No. 216), Naphtholblauschwarz (*Schultz, Tab.* No. 217), Nigrophor (*Schultz, Tab.* No. 218), Diamingrün (*Schultz, Tab.* No. 474, 475). Über weitere Verwendung des 4-Nitro-anilins zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 50, 51, 52, 53, 54, 55, 58, 63, 215, 221, 473; Farbwerk vormals BRÖNNER, D. R. P. 36757; *Frdl.* **1**, 532; Höchster Farbw., D. R. P. 70885, 83098, 206881, *Frdl.* **3**, 598; **4**, 693; **9**, 416; *C.* **1909** I, 1212; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 84145; 84461; 86814, 90010; *Frdl.* **4**, 1012, 1013, 1014, 1015; KIRCHHEISEN, D. R. P. 139732; *Frdl.* **7**, 474; *C.* **1903** I, 797. — 4-Nitro-anilin findet auch Verwendung zur Darstellung von Rhodaminfarbstoffen (Höchster Farbw., D. R. P. 88675; *Frdl.* **4**, 244) und von Schwefelfarbstoffen (*Schultz, Tab.* No. 719; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128088; *C.* **1902** I, 508; LÖSTER, D. R. P. 146915; *C.* **1904** I, 234; BAYER & Co., D. R. P. 201834; *C.* **1909** II, 1141; Akt.-Ges. für Anilinfabr., D. R. P. 209039; *C.* **1909** I, 1626). 4-Nitro-anilin kann zum Nachweis von Lignocellulose dienen, mit der es bei Gegenwart von freier Salzsäure (D: 1,06) eine blutrote Färbung gibt (WHEELER, *B.* **40**, 1888).

$(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2Hg$. *B.* Man versetzt eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wäßr. Lösung des 4-Nitro-anilins mit einer wäßr. Lösung von ½ Mol.-Gew. Merkurinitrat und dann allmählich mit konz. wäßr. Kalilauge im Überschuß (JACKSON, PEAKES, *Am.* **39**, 570). Karmesinrotes Pulver. Schwer löslich in Pyridin; unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. Wird beim Stehen mit Alkohol langsam zersetzt. Salzsäure löst unter Zersetzung.

$C_6H_6O_2N_2 + 3HF + H_2O$. Platten (aus wäßr. Flußsäure). Blättchen (aus alkoh. Flußsäure) (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 51). — $C_6H_6O_2N_2 + HCl$. Tafeln (ARPPE, *A.* **93**, 362). — $C_6H_6O_2N_2 + H_2SO_4$. Blätter (ARPPE, *A.* **93**, 364). — $C_6H_6O_2N_2 + H_3PO_4$. Gelbe, hygroskopische Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 245). — Pikrat $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Blättchen. F: 100° (TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1318).

$2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (ARPPE, *A.* **93**, 363). — $C_6H_6O_2N_2 + HCl + PtCl_4$ (ARPPE, *A.* **93**, 363).

Verbindung des 4-Nitro-anilins mit Chinon $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_4O_2$. Dunkelrote Krystalle. F: 115—120° (HEBEBRAND, *B.* **15**, 1974).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$ [1]). *B.* Man versetzt ein Gemisch von 4-Nitro-anilin, Eisessig und konz. Schwefelsäure mit 40%/$_0$igem Formaldehyd, erwärmt auf 40° bis zur Lösung und fällt nach eintägigem Stehen mit Wasser und Alkali (J. MEYER, STILLICH, *B.* **35**, 744). — Nadeln (aus Eisessig). F: 219—222°.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_4N_4$ [1]). *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit konz. Salzsäure und 40%/$_0$igem Formaldehyd unter Einleiten von Chlorwasserstoff (J. MEYER, STILLICH, *B.* **35**, 745). — Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 250—251°. Schwer löslich in Aceton. Liefert ein Acetylderivat.

N-Methyl-4-nitro-anilin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1-nitro-benzol und Methylamin in Alkohol bei 160° (BLANKSMA, *R.* **21**, 270). Bei 1—1¼-stdg. Erhitzen von 3,5 g 4-Nitro-anilin mit 4 g CH_3I und 25 ccm Methylalkohol auf 95° (BAMBERGER, *B.* **27**, 379). Aus 4-Nitro-anilin und Dimethylsulfat bei 130—140° (ULLMANN, *A.* **327**. 113). Neben N-Methyl-3-nitro-anilin beim Nitrieren von Methylanilin in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens +5° (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 330). Beim Kochen des Methyl-bis-[4-nitro-phenyl]-triazens $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 2228) mit starker Salzsäure (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 775). — Braungelbe Prismen mit violettem Reflex (aus Alkohol). F: 150—151° (BAM.), 151° (BL.), 152° (M., S.). Schwer löslich in Ligroin (BAM.), leicht löslich in Alkohol und Benzol (M., S.). — Wird durch Brom in N-Methyl-2-brom-4-nitro-anilin, durch HNO_3 in Methyl-pikryl-nitramin (S. 770) verwandelt (BL.).

N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1-nitro-benzol und alkoholischem Trimethylamin im geschlossenen Rohr bei 180° (LEYMANN, *B.* **15**, 1234). Man löst Dimethylanilin in 10—12 Tln. Eisessig und trägt allmählich die theoretische Menge rauchender Salpetersäure ein (WEBER, *B.* **10**, 761). Man reibt 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 4 Mol.-Gew. wasserfreier Oxalsäure zusammen, löst in mehr als 4 Mol.-Gew. Essigsäure, gibt 1,25 Mol.-Gew. 21%/$_0$iger Salpetersäure hinzu und läßt einige Zeit stehen (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1405). Entsteht in geringer Menge neben viel N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin beim Eintragen eines abgekühlten Gemisches von 193 g Salpetersäure von 38° Bé und 600 g Schwefelsäure von 66° Bé in eine abgekühlte Lösung von 200° Dimethylanilin in 4 kg Schwefelsäure von 66° Bé (GROLL, *B.* **19**, 198; vgl. NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2930). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd (S. 156), neben anderen Produkten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1896). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf $\alpha.\alpha$-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan (Syst. No. 1787) (TRILLAT, *C. r.* **129**, 1242). Aus salzsaurem N.N-Dimethyl-4-nitroso-anilin (S. 677) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (SCHRAUBE, *B.* **8**, 620; WURSTER, *B.* **12**, 529). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit Salzsäure und Nitrit in wäßr. Lösung bei höchstens 5°, neben anderen Produkten (BAUDISCH, *B.* **39**, 4295) oder mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10°, neben anderen Produkten (REVERDIN, *B.* **40**, 2445; *Bl.* [4] **1**, 621; *C.* **1907 II**, 233). — Gelbe, stahlblau glänzende Nadeln. F: 161—162° (R.), 162,5° (BAU.), 163° (WE.), 162—165° (TI., BL.), 163—164° (TR.). Löslich in der Wärme in Essigsäure, Alkohol, unlöslich in Wasser (TR.). — Gibt man zu der fast farblosen, schwach gelblichen Lösung von N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin in konz. Salzsäure Wasser oder Alkohol, so tritt infolge Hydrolyse des Salzes intensive Gelbfärbung auf; die Lösung der freien Base in alkoholhaltigem Wasser ist etwa 13000mal stärker gefärbt als die Lösung in konz. Salzsäure (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **39**, 567). Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht in der Kälte N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, in der Wärme Dimethylamin und 4-Amino-phenol (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 330). Liefert mit Zinn und Salzsäure N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (WE.). Wird durch Kochen mit Natronlauge (D: 1,25) nicht verändert (WE.).

N-Äthyl-4-nitro-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1-nitro-benzol und 2 Mol.-Gew. Äthylamin in Alkohol bei 160° (BLANKSMA, *R.* **21**, 271). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 14 g 4-Nitro-anilin mit 11 g Äthylbromid und 6 g KOH, gelöst in Alkohol, im geschlossenen Rohr auf 100—110° (SCHWEITZER, *B.* **19**, 149). Aus Essigsäure-[N-äthyl-4-nitro-anilid] beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge (WELLER, *B.* **19**, 31) oder beim Behandeln mit Salzsäure (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 267). — Schwefelgelbe Säulen mit blauviolettem Schimmer (aus Alkohol). F: 95—95,5° (W.), 96° (N., C.; SCHW.; BL.). Sehr wenig löslich in CS_2 und Ligroin; leicht in warmem Alkohol, Äther und Benzol (W.).

---

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von MAFFEI, *G.* **59** [1928], 261.

N.N-Diäthyl-4-nitro-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung von N.N-Diäthyl-4-nitroso-anilin (S. 684) mit $KMnO_4$ (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 293). Neben N.N-Diäthyl-3-nitro-anilin beim Nitrieren von Diäthylanilin mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (GROLL, *B.* 19, 198). Bei der Behandlung von 4-Diäthylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit Salzsäure und $NaNO_2$, neben anderen Produkten (BAUDISCH, *B.* 99, 4300). Wurde in einem Falle bei der Nitrierung der 4-Diäthylamino-benzoesäure erhalten (REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1727; *C.* 1909 II, 606). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Ligroin), gelbe Platten (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (SCHRAUF, *M.* 4, 293; JAEGER, *Z. Kr.* 40, 127; 42, 249; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* 4, 206). F: 77—78° (GROLL, *B.* 19, 199). D: 1,225 (J., *Z. Kr.* 42, 249). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwierig in Ligroin (LI., FL.). — $2C_{10}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Säulenförmige Kryställchen (LI., FL.).

N.N-Dipropyl-4-nitro-anilin $C_{12}H_{18}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-1-nitro-benzol mit Dipropylamin im geschlossenen Rohr auf 183° (NAGORNOW, Ж. 29, 699; *C.* 1899 I, 886). — Hellgrüne Krystalle. F: 59°.

N-Phenyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 4-Chlor-1-nitro-benzol auf Anilin in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupferjodür in der Wärme (GOLDBERG, D. R. P. 185663; *C.* 1907 II, 957). Beim Erwärmen einer Lösung von 4-Nitro-anilin und Brombenzol in Nitrobenzol mit Kaliumcarbonat bei Gegenwart von etwas Kupferjodür und Jodbenzol (GOLDBERG, D. R. P. 187870; *C.* 1907 II, 1465; G., SISSOEFF, *B.* 40, 4546). Beim Zerlegen von 4-Nitro-N-benzoyl-diphenylamin (S. 721) mit alkoh. Natronlauge (HOFMANN, *A.* 132, 167; LELLMANN, *B.* 15, 826). Beim Behandeln von N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin (S. 728) mit Anilin oder alkoholischem Kali (WITT, *B.* 11, 757). Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) mit Salzsäure (D: 1,12) oder mit 50%iger Schwefelsäure (ULLMANN, DAHMEN, *B.* 41, 3746; vgl. U., D. R. P. 193448; *C.* 1909 I, 1003). Neben anderen Produkten bei der Selbstzersetzung von in indifferenten Lösungsmitteln (Äther, Benzol oder Toluol) gelöstem Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 1932) bei 0—5° (BAMBERGER, *B.* 31, 580). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 132° (WITT), 133° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (L.). Fast unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; färbt sich mit HNO_3 zuerst blau, dann grün, mit wäßr. Natronlauge scharlachrot (G., S.). — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu 4-Amino-diphenylamin reduziert (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1401). Liefert bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. HNO_3 in 20%iger Eisessig-Lösung ein Gemisch von 2.4′- und 4.4′-Dinitro-diphenylamin (JUILLARD, *Bl.* [3] 33, 1181).

3-Chlor-4′-nitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen des 3-Chlor-anilinsalzes der 3′-Chlor-4-nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) mit 45%iger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (ULLMANN, D. R. P. 193448; *C.* 1908 I, 1003). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. Die wenig gefärbte Lösung in rauchender Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Salpeter intensiv braungelb.

2.4′-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2NH$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und 2-Brom-1-nitro-benzol in Gegenwart von K_2CO_3 und Cuprojodid bei 195—200° (HEWITT, NEWMAN, WINMILL, *Soc.* 95, 582). Beim Nitrieren von 4-Nitro-diphenylamin mit einer Lösung von Salpetersäure (von 40° Be) in Eisessig, neben 4.4′-Dinitro-diphenylamin (JUILLARD, *Bl.* [3] 33, 1181). Man nitriert N-Nitroso-diphenylamin in essigsaurer Lösung in der Kälte und behandelt das Gemisch der Nitroderivate mit Alkohol und Salzsäure oder mit siedender 3%iger alkoholischer Schwefelsäure; neben 2.4′-Dinitro-diphenylamin wird 4.4′-Dinitro-diphenylamin erhalten (J.). Durch Erhitzen einer Lösung von N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin oder von N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin in Essigsäure auf dem Wasserbade, neben 2.2′- bezw. 4.4′-Dinitro-diphenylamin (J.). Beim Kochen von N-Nitroso-2.4′-dinitro-diphenylamin (S. 728) mit Alkohol (J.). Man trägt Benzoesäure-diphenylamid in rauchende Salpetersäure (D: 1,52) ein, wäscht das auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Reaktionsgemisch wiederholt mit kaltem Benzol aus, dampft den benzolischen Auszug zur Trockne ein und behandelt den Rückstand (nicht rein dargestelltes 2.4′-Dinitro-N-benzoyl-diphenylamin) mit alkoh. Kali (LELLMANN, *B.* 15, 829). Neben anderen Produkten bei der Selbstzersetzung von in indifferenten Lösungsmitteln (Äther, Benzol oder Toluol) gelöstem Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 1932) bei 0—5° (BAMBERGER, *B.* 31, 578). — *Darst.* Man trägt Diphenylamin in ein stark gekühltes Gemisch von Alkohol, Eisessig, Isoamylnitrit und Salpetersäure (D: 1,42) ein, läßt 24 Stdn. stehen und behandelt das erhaltene, von der Mutterlauge getrennte, mit Alkohol und Äther gewaschene Reaktionsprodukt mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und rauchender Salzsäure; zur Trennung der entstandenen zwei Dinitrodiphenylamine versetzt man die kalte, gesättigte Lösung des Gemisches in Anilin mit dem gleichen Volumen Alkohol, dabei scheidet sich 2.4′-Dinitro-diphenylamin aus, während 4.4′-Dinitro-diphenyl-

amin gelöst bleibt (WITT, *B.* **11**, 758; NIETZKI, WITT, *B.* **12**, 1400). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). Aus Toluol erhält man toluolhaltige Krystalle, die bei 110° toluolfrei werden (J.). F: 219—220° (L.), 222—223° (BAM.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (L.). Löslich in Toluol bei 26° zu 2,016%, in Aceton bei 22° zu 0,382% (J.). — Gibt bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium oder mit alkoh. Zinnchlorür 2-Amino-4'-nitro-diphenylamin (Syst. No. 1748) (NIETZKI, BAUR, *B.* **28**, 2977). Geht bei der Einw. von HNO_3 in Eisessig-Lösung zum größten Teil in 2.4.2'-Trinitro-diphenylamin über (J.). Liefert beim Erhitzen mit HNO_3 in Eisessig-Lösung in Gegenwart von 10% N-Nitroso-diphenylamin oder N-Nitroso-2.4'-dinitro-diphenylamin 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin (J.). — Die durch Zink entfärbte essigsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Nitrit erst grün, dann hellgelb, während $FeCl_3$ eine braunrote, beim Erwärmen intensiv karmoisinrote Lösung hervorruft (BAM.).

4.4'-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit 4-Nitro-anilin in Gegenwart von Cuprojodid und Kaliumcarbonat im Ölbade (GOLDBERG, D.R.P. 185663; *C.* **1907** II, 957) oder in analoger Weise aus 4-Brom-1-nitro-benzol und 4-Nitro-anilin (SMILES, HILDITCH, *Soc.* **93**, 153). Bei 2-stdg. Einleiten von nitrosen Gasen (aus roher Salpetersäure und As_2O_3) in die Lösung von Diphenylamin in $CHCl_3$, neben anderen Produkten (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2535). Über eine weitere Bildungsweise aus Diphenylamin siehe unter Darstellung von 2.4'-Dinitro-diphenylamin (S. 715). Bei der Einw. von verdünnter Salpetersäure oder salpetriger Säure auf N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin (S. 728) (ST., HOFF.). Bei der Einw. von siedendem Alkohol auf N-Nitroso-4.4'-dinitro-diphenylamin (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1180). Aus Benzoesäure-bis-[4-nitro-phenyl]-amid durch alkoh. Kalilauge (LELLMANN, *B.* **15**, 828; vgl. HOFMANN, *A.* **132**, 167). Neben anderen Produkten bei der Selbstzersetzung von in indifferenten Lösungsmitteln (Äther, Benzol oder Toluol) gelöstem Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 1932) bei 0—5° (BAMBERGER, *B.* **31**, 578; J., *Bl.* [3] **33**, 1180). — Gelbe Nadeln mit blauem Reflex (aus Alkohol). Krystallisiert aus Toluol mit Krystalltoluol, das bei gewöhnlicher Temperatur unvollständig, bei 100—125° vollständig abgegeben wird (J., *Bl.* [3] **33**, 1180). F: 214° (WITT, *B.* **11**, 759), 214—214,5° (ST., HOFF.), 216° (L.; B.). Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol (B.). Löslich in Toluol bei 25° zu 0,0384%, in Aceton bei 22° zu 5,66% (J.). Natronlauge erzeugt Violettfärbung, die beim Schütteln in Weinrot übergeht (B.). — Geht beim Nitrieren in der Kälte mittels HNO_3 in Eisessig-Lösung quantitativ in 2.4.4'-Tri-nitro-diphenylamin, in Gegenwart von N-Nitroso-diphenylamin bezw. N-Nitroso-4.4'-dinitro-diphenylamin in 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin über (J., *Bl.* [3] **33**, 1183, 1186). Gibt mit p-Phenetolsulfinsäure (Bd. XI, S. 19) und $POCl_3$ die Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1839) (SM., HI.).

N.N-Diphenyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-triphenylamin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylamin, 4-Jod-1-nitro-benzol, K_2CO_3 und Kupferpulver beim Erhitzen in Nitrobenzollösung (GAMBARJAN, *B.* **41**, 3510). Man übergießt 2 g Triphenylamin mit 24 g Eisessig, tröpfelt unter fortwährendem Umschütteln 4 g eines Gemisches aus 6 Tln. Salpetersäure (D: 1,49) und 10 Tln. Eisessig hinzu und erwärmt auf 50° (HERZ, *B.* **23**, 2537)[1]). Beim Versetzen der Lösung von Triphenylamin in Eisessig mit konz. $NaNO_2$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **31**, 2987; HAEU., *B.* **39**, 2762 Anm.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen [aus Salpetersäure (D: 1,33) + As_2O_3] in die verdünnte, kalt gehaltene Lösung von Triphenylamin in Alkohol (HAEU., B., *B.* **31**, 2988). — Tafeln (aus Eisessig und Essigester); goldgelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 139—140° (HERZ), 144° (G.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, CS_2, Essigester, Aceton, heißem Eisessig, schwerer in Alkohol, Ligroin, fast unlöslich in kaltem Eisessig (G.). — Wird durch Kochen mit Natriummethylat nicht verändert, läßt sich jedoch elektrolytisch zu 4.4'-Bis-diphenylamino-azobenzol (Syst. No. 2172) reduzieren (HAEU.). Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (HAEU.) oder mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol unter Kühlung (G.) entsteht 4-Amino-triphenylamin (Syst. No. 1768).

4.4'-Dinitro-triphenylamin $C_{18}H_{13}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot C_6H_5$[2]). *B.* Man erwärmt eine allmählich mit 4 g eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und Salpetersäure (D: 1,49) versetzte Lösung von 2 g Triphenylamin in 35 ccm Eisessig auf 55—60°; man läßt 2 Stdn. bei 27—28° stehen (HERZ, *B.* **23**, 2538). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 195—197° (korr.) (J. PICCARD, Privatmitt.). Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther, leicht in Benzol (H.).

---

[1]) Daß die Verbindung von HERZ mit der von GAMBARJAN identisch ist, ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] von PICCARD, LARSEN (*Am. Soc.* **39**, 2006. 2008) ausgesprochen worden.

[2]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von J. PICCARD.

4.4'.4''-Trinitro-triphenylamin $C_{18}H_{12}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4)_3N$[1]. *B.* Beim Eintragen von 3 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung von Triphenylamin (HEYDRICH, *B.* **18**, 2157; vgl. HERZ, *B.* **23**, 2539). — Blättchen (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 396° (korr.) (J. PICCARD, Privatmitt.). Äußerst schwer löslich (HEY.).

Verbindung aus 4-Nitro-anilin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_7H_8O_5N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 6-stdg. Kochen von 4-Nitro-anilin mit Formaldehyddisulfitlösung in 50%/oigem Alkohol (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2802). — Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich. Sie spaltet mit Mineralsäuren in der Kälte keine schweflige Säure ab. — $NaC_7H_7O_5N_2S$. Gelbe Nadeln (aus 50%/oigem Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

N.N'-Methylen-bis-[4-nitro-anilin], Bis-[4-nitro-anilino]-methan $C_{13}H_{12}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus Formaldehyd und 4-Nitro-anilin in alkoh. Lösung (PULVERMACHER, *B.* **25**, 2763). — Citronengelbe Nadeln. F: 232°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Äthyliden-bis-[4-nitro-anilin] $C_{14}H_{14}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten, ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd (EIBNER, *A.* **302**, 353). — Hellgelbe Nadeln. F: 167°. Ziemlich löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich bei öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol.

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-4-nitro-anilin, Chloral-[4-nitro-anilin] $C_8H_7O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Chloral in gut gekühlter, ätherischer Lösung (EIBNER, *A.* **302**, 366). — Krystallrosetten. F: 128°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Chloral mit 4-Nitro-anilin (EIBNER, *A.* **302**, 366). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (WHEELER, WELLER, *Am. Soc.* **24**, 1065), 218° (E.). Unlöslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Nitrobenzol (E.).

N-[β-Nitro-äthyliden]-4-nitro-anilin $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus Methazonsäure (Bd. I, S. 627) und 4-Nitro-anilin (MEISTER, *B.* **40**, 3447). — Nädelchen (aus Chloroform). Zersetzt sich bei ca. 183°. — Löst sich in Alkalilaugen zunächst unverändert mit tief orangeroter Farbe; aus der Lösung scheidet sich aber bald infolge Hydrolyse 4-Nitro-anilin ab. Wird auch beim Kochen mit Säuren gespalten.

N.N'-Isoamyliden-bis-[4-nitro-anilin] $C_{17}H_{20}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin in äther. Lösung (EIBNER, *A.* **328**, 130). — Gelbe fluorescierende Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol. — Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure rasch zerlegt.

N-[α-Oxy-benzyl]-4-nitro-anilin, Benzaldehyd-[4-nitro-anilin] $C_{13}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem 4-Nitro-anilin und Benzaldehyd in konz. salzsaurer Lösung. Die Base erhält man aus dem Hydrochlorid durch Eintragen in verd. Sodalösung bei 0° (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 989; vgl. v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* **25**, 2054). — Gelbe Prismen. F: 85—86° (v. M., P., R.). Verwandelt sich im Vakuum über H_2SO_4 in Benzaldehyd-[4-nitro-anil] (D., Z.). — Hydrochlorid $C_{13}H_{12}O_3N_2 + HCl$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt unscharf bei 188°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird von kaltem Wasser zersetzt (D., Z.).

Verbindung aus 4-Nitro-anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_7N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Versetzen der mit SO_2 gesättigten alkoholischen Lösung von 4-Nitro-anilin mit Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **274**, 225). Beim Versetzen der alkoh. Lösung von N-Thionyl-4-nitro-anilin und 4-Nitro-anilin mit Benzaldehyd (M.). — Gelbe Krystalle. F: 95° bis 96° (M.).

N.N'-Benzal-bis-[4-nitro-anilin] $C_{19}H_{16}O_4N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin in alkoholisch-ätherischer Lösung stehen (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 833). — Gelbe Krystalle. F: 85°. — Zerfällt beim Schmelzen oder Kochen mit Lösungsmitteln in Benzaldehyd-[4-nitro-anil] und 4-Nitro-anilin.

N-Benzal-4-nitro-anilin, Benzaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Nitrieren von N-Benzal-anilin in konz. Schwefelsäure bei +5° (SCHWALBE, *B.* **35**, 3302). Bei 4—5-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit ca. 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 120—130° (v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* **25**, 2053). Beim Erwärmen von

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von J. PICCARD.

4-Nitro-anilin mit Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) auf dem Wasserbade (LACHOWICZ, *M.* **9**, 697). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), gelbliche Prismen (aus Aceton). F: 115° (L.), 117° bis 118° (v. M., P., R.). Reichlich löslich in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme, kaum löslich in Petroläther (v. M., P., R.). — Gibt mit wasserfreier Blausäure α-[4-Nitro-anilino]-phenylessigsäurenitril (Syst. No. 1905) (v. M., P., R.).

N-[4-Methyl-benzal]-4-nitro-anilin, p-Toluylaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit 2 Mol.-Gew. p-Toluylaldehyd auf 120° (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 1287). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 135°.

Glutacondialdehyd-bis-[4-nitro-anil] bezw. 1-[4-Nitro-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-nitro-anil] $C_{17}H_{14}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$.

Hydrobromid $C_{17}H_{14}O_4N_4 + HBr$. Zur Frage der Konstitution vgl. die bei dem analogen Anilinderivat (S. 204) angeführten Abhandlungen. *B.* Man löst 27,6 g 4-Nitro-anilin in 10 ccm Pyridin und 300 ccm absol. Alkohol und fügt zu der 70° warmen Lösung eine Lösung von 10,6 g Bromcyan in 30 ccm Eisessig (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 28). Violettbraune Blättchen, welche sich beim Stehen mit Alkohol in schwarzblaue, metallglänzende Nadeln umwandeln. F: 149°. Leicht löslich in Pyridin, etwas löslich in Alkohol, Eisessig mit roter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, unlöslich in Benzol, Äther, Wasser. Die alkoh. Lösung wird infolge Zersetzung beim Stehen oder Erhitzen gelb. Beim Kochen mit Naphthalin oder mit Nitrobenzol erfolgt Zerfall in 4-Nitro-anilin und N-[4-Nitro-phenyl]-pyridiniumbromid (Syst. No. 3051). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° entsteht ebenfalls 4-Nitro-anilin und N-[4-Nitro-phenyl]-pyridiniumsalz, bei 180° außerdem Pyridin (Syst. No. 3051) und Tetrachlorhydrochinon (Bd. VI, S. 851). Beim Kochen mit Brom in Eisessig entsteht [2.6-Dibrom-4-nitro-phenyl]-pyridiniumperbromid (Syst. No. 3051) und 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin.

3-[4-Nitro-phenyliminomethyl]-d-campher bezw. 3-[4-Nitro-anilinomethylen]-d-campher $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$ bezw. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 4-Nitro-anilin und Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) in Benzol im geschlossenen Rohr auf 135—140° (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 290). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (T., W.), 154—155° (POPE, READ, *Soc.* **95**, 182). $[\alpha]_D$: +356,9° (in Benzol; 0,0804 g in 20 ccm Lösung) (P., R.).

N-Salicylal-4-nitro-anilin, Salicylaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 4-Nitro-anilin beim Erwärmen (HAARMANN, *B.* **9**, 339). Aus Salicylaldehyd und 4-Nitro-anilin in verd. Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur (POPE, *Soc.* **93**, 535). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 159° (P., *Soc.* **93**, 535), 115° (H.). Die gelbliche Lösung in Alkohol wird durch Alkali rotbraun (P., *Soc.* **93**, 535). Lichtabsorption: P., *Soc.* **93**, 537. — $C_{13}H_{10}O_3N_2 + HCl$. Orangegelbes Pulver. F: 179—180° (Zers.) (POPE, FLEMING, *Soc.* **93**, 1916).

N-[3.5-Dijod-4-oxy-benzal]-4-nitro-anilin $C_{13}H_8O_3N_2I_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Beim Eindampfen von 4-Nitro-anilin mit 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd in Alkohol (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 129). — Zinnoberrotes Pulver. F: 210°. Löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) in Alkohol (BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] **13** II, 546; *G.* **35** II, 44). — Gelbrote Schuppen (aus Benzol). F: 222°. Sehr wenig löslich in Äther, löslich in Benzol.

Ameisensäure-[4-nitro-anilid], 4-Nitro-formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Formanilid in stark abgekühlte Salpetersäure (D: 1,53) (OSBORN, MIXTER, *Am.* **8**, 346). — Braungelbe Krystalle (aus Wasser). F: 187° bis 194° (O., MI.), 194—195° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 931). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: v. AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 460. Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402. Einw. von Formaldehyd und Natronlauge auf 4-Nitro-formanilid: ORLOW, Ж. **37**, 1257; *C.* **1906** I, 1414.

Ameisensäure-bis-[4-nitro-phenyl]-amid, 4.4'-Dinitro-N-formyl-diphenylamin $C_{13}H_9O_5N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot CHO$. *B.* Aus Formyldiphenylamin und Salpeterschwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 156388; *C.* **1905** I, 54). — Kryställchen. F: 159°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, noch leichter löslich in konz. Ameisensäure.

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-anilin mit Orthoameisensäureäthylester auf dem Wasserbade (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 475). In geringer Menge aus 4-Nitro-anilin und dem

Hydrochlorid des Dichlormethyl-formamidins (Bd. II, S. 90) in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (DAINS, *B.* **35**, 2499). — Blättchen. F: 236—237°; leicht löslich in warmem Aceton, sonst schwer löslich (W.).

Essigsäure-[4-nitro-anilid], 4-Nitro-acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von Acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,46) bei 0° (HOLLEMAN, SLUITER, *R.* **25**, 208, 211; vgl. KÖRNER, *G.* **4**, 318; *J.* **1875**, **344**; HÜBNER, GRETHEN, *B.* **9**, 775; BEILSTEIN, KURBATOW, *Ж.* **11**, 375; *A.* **197**, 83). Neben wenig 2-Nitro-acetanilid bei der Einw. von Diacetyl-orthosalpetersäure (Bd. II, S. 171) auf Acetanilid (PICTET, *C.* **1903** II, **1109**). Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit 1 Mol.-Gew. Acetamid (KELBE, *B.* **16**, 1200). Aus 4-Nitro-anilin und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3481) oder Eisessig (HOLLEMAN, SLUITER, *R.* **25**, 210). Beim Erwärmen der aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung und Thioessigsäure entstehenden Verbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 2193) mit Thioessigsäure, neben anderen Produkten (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 254). — *Darst.* Man versetzt eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 1 kg Acetanilid in 4 kg Schwefelsäure von 66° Bé allmählich mit 590 g Salpetersäure (D: 1,478), läßt einige Zeit stehen und fällt dann mit Eis und Wasser; hierbei erhält man ein Gemisch von viel 4-Nitro-acetanilid mit wenig 2-Nitro-acetanilid (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 262). Zur Trennung verreibt man rohes Nitroacetanilid mit einem auf 0° abgekühlten Gemisch aus 1 Vol. 50°/₀iger Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol, saugt den entstandenen Brei ab und wäscht den Rückstand mit demselben Gemisch und dann mit Wasser. Man erhält so reines 4-Nitro-acetanilid. Aus den Filtraten wird unter allmählicher Verseifung des gelösten Nitroacetanilids 2-Nitro-anilin gewonnen (WITT, UTERMANN, *B.* **39**, 3903). — Prismen. Rhombisch bipyramidal (ARZRUNI, *J.* **1877**, 684; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 234). F: 207° (RUDNEW, *Ж.* **3**, 120; *Z.* **1871**, 202 Anm.), 208° (GRETHEN), 214° (HOLL., SL.), 215—216° (KAUF.). Erstarrungspunkte der Gemische von 4-Nitro-acetanilid mit Acetanilid: KÜSTER, *Ph. Ch.* **8**, 599. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: v. AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 460. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 968,9 Cal., bei konstantem Vol.: 969,2 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). — Durch elektrolytische Reduktion in dauernd neutraler Lösung entsteht 4-Amino-acetanilid (N-Acetyl-p-phenylendiamin, Syst. No. 1771) und p-Azoxyacetanilid (Syst. No. 2216) (SONNEBORN, *Z. El. Ch.* **9**, 509). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in fast neutraler Lösung 4-Hydroxylamino-acetanilid, das sich als solches nicht isolieren läßt, und bei Anwendung eines großen Stromüberschusses 4-Amino-acetanilid (BRAND, STOHR, *B.* **42**, 2480). In mineralsaurer Lösung entsteht bei der elektrolytischen Reduktion p-Phenylendiamin, in stark essigsaurer Lösung 4-Amino-acetanilid (BRAND, STOHR). Liefert mit Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin und Essigsäure (HOBRECKER, *B.* **5**, 920), mit Eisen und Essigsäure 4-Amino-acetanilid (NIETZKI, *B.* **17**, **343**). Wird in Eisessig von überschüssiger Chlorkalk-Lösung in N-Chlor-4-nitro-acetanilid (S. 726) übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3060). Über die Bildung des N-Chlorderivates bei der Einw. von Chlor auf 4-Nitroacetanilid in Essigsäure vgl.: ORTON, JONES, *Soc.* **95**, 1458. Über die Nitrierung von 4-Nitroacetanilid vgl.: HOLLEMAN, SLUITER, *R.* **25**, 209, 212. Löst sich in kalter, konzentrierter, wäßriger Kalilauge zunächst unzersetzt, wird aber beim Stehen bald verseift (KLEEMANN, *B.* **19**, 336). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402. Gibt beim Kochen mit konz. Natronlauge bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung 4-Nitro-phenol (WAGNER, *B.* **7**, 76).

Chloressigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 30 g 4-Nitro-anilin in Benzol oder Äther mit 5 g Chloracetylchlorid in Benzol unter Kühlung (DEUTSCH, *J. pr.* [2] **76**, 359). — Fast weiße rechteckige Plättchen (aus Alkohol). Sintert bei 124°, schmilzt bei 152° (korr.)[1]. Liefert bei 170° 1.4-Bis-[4-nitro-phenyl]-2.5-dioxopiperazin (Syst. No. 3587).

Trichloressigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Trichloracetylcyanid (Bd. III, S. 623) (HANTZSCH, *B.* **27**, 1250). Aus 4-Nitroanilin und Trichloracetylchlorid in Benzol oder Toluol (L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, *B.* **40**, 1735). — Prismatische Säulen (aus Alkohol). F: 142° (H.), 147° (L. SP., P. SP.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser (L. SP., P. SP.).

Essigsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid], N-Methyl-4-nitro-acetanilid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-4-nitro-anilin mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 175° (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2529). Beim Kochen von N-Methyl-4-nitro-anilin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas wasserfreiem

---

[1]) Nach einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von VOTOČEK, BURDA, *B.* **48**, 1004 ist die von DEUTSCH beschriebene Verbindung nicht rein gewesen; der Schmelzpunkt des reinen Chloressigsäure-[4-nitro-anilids] wurde von V., B. zu 185—185,5° gefunden.

Natriumacetat (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 776). — Blättchen (aus Wasser). F: 152—153° (ST., H.), 153° (M., S.). — Wird von salpetriger Säure in N-Nitroso-N-methyl-4-nitro-anilin übergeführt (ST., H.).

Essigsäure-[N-äthyl-4-nitro-anilid], N-Äthyl-4-nitro-acetanilid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man trägt 1 Tl. N-Äthyl-acetanilid (S. 246) in 4 Tle. kalt gehaltene Salpetersäure (D: 1,52) ein und fällt nach kurzer Zeit mit Wasser (WELLER, *B.* **16**, 31). Beim Nitrieren von N-Äthyl-acetanilid in Gegenwart von Schwefelsäure (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 267). Aus N-Äthyl-4-nitro-anilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 778). — Blättchen oder Säulen. F: 117,5° (W.), 118—119° (M., S.). Schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin und CS_2, leicht löslich in Alkohol und Benzol (W.).

Essigsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-amid, 4.4'-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von Essigsäurediphenylamid (S. 247) in konz. Schwefelsäure (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **12**, 1052). — Gelbe Tafeln. F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser.

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-acetamidin $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Das salpetersaure Salz wird erhalten durch Lösen von N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 247) in rauchender Salpetersäure und darauffolgendes Fällen mit Wasser (BIEDERMANN, *B.* **7**, 540). — $C_{14}H_{12}O_4N_4 + HNO_3$. Pulver, das sich bei 182° zersetzt, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien. Geht beim Kochen mit Wasser, oder rascher mit Säuren, allmählich in 4-Nitro-anilin über (B.). Reduktion zu N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-acetamidin (Syst. No. 1771): AUBERT, TÄUBER, D. R. P. 95987; *Frdl.* **5**, 74.

N.N-Diacetyl-4-nitro-anilin, N-[4-Nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit 6—7 Mol.-Gew. Essigsäure-anhydrid im Druckrohr auf 200° (ULFFERS, JANSON, *B.* **27**, 100). — Tafeln (aus Ligroin + Benzol). F: 128,5—129°.

Propionsäure-[4-nitro-anilid] $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionanilid und Salpeterschwefelsäure (TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1316). — Gelb-braune Platten (aus Essigsäureanhydrid). F: 182°. — Gibt beim Kochen mit Sodalösung 4-Nitro-anilin.

α-Brom-propionsäure-[4-nitro-anilid] $C_9H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und α-Brom-propionsäure-bromid (BISCHOFF, *B.* **31**, 3238). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 153°.

α-Brom-buttersäure-[4-nitro-anilid] $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und α-Brom-buttersäure-bromid (B., *B.* **31**, 3238). — Nadeln. F: 140°.

α-Brom-isobuttersäure-[4-nitro-anilid] $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und α-Brom-isobuttersäure-bromid (B., *B.* **31**, 3238). — Nadeln. F: 123°.

α-Brom-isovaleriansäure-[4-nitro-anilid] $C_{11}H_{13}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 183° (B., *B.* **31**, 3238).

Stearinsäure-[4-nitro-anilid] $C_{24}H_{40}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearinsäureanilid durch Nitrieren (SULZBERGER, D. R. P. 188909; *C.* **1907 II**, 1668). — Citronengelbe Nädelchen. F: 94,5—95,5°. Färbt sich mit Ätzalkalien intensiv gelbrot.

Benzoesäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Nitrieren von Benzanilid mit Salpetersäure (D: 1,45) bei 14° neben Benzoesäure-[2-nitro-anilid] und meist nur in geringer Menge auftretendem Benzoesäure-[3-nitro-anilid] (HÜBNER, *A.* **208**, 292, 294). Aus 4-Nitro-anilin und Benzoesäureanhydrid in siedendem Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3483). — Gelbliche Nadeln. F: 196—197° (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**. 1409), 199° (H.). Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Chloroform (H.). — Wird beim Kochen mit verd. Alkalilauge in 4-Nitro-anilin und Benzoesäure gespalten (H.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1402.

2-Chlor-benzoesäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Eintragen von [2-Chlor-benzoesäure]-anilid in kalte, rauchende Salpetersäure, (HÜBNER, *A.* **222**, 194). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali 4-Nitro-anilin und 2-Chlor-benzoesäure.

Benzoesäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-methylanilid beim Nitrieren mit Salpeter, gelöst in konzentrierter Schwefelsäure (HESS, *B.* **18**, 686). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf in verd. Salpeter-

säure gelöstes Benzoesäure-methylanilid (PINNOW, KOCH, *B.* **30**. 2857 Anm.). Aus N-Methyl-4-nitro-anilin und Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 776). — Gelbe Säulen (aus Benzol + Ligroin). F: 111° (H.), 111—112° (M., S.).

Benzoesäure-[N-äthyl-4-nitro-anilid] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-4-nitro-anilin und Benzoylchlorid (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 779). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Benzoesäure-[phenyl-(4-nitro-phenyl)-amid], 4-Nitro-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-diphenylamid und konz. Salpetersäure in der Kälte (HOFMANN, *A.* **132**, 166). — *Darst.* In eine abgekühlte Lösung von 10 g Benzoesäure-diphenylamid in 100 g Eisessig läßt man 50 g rauchende Salpetersäure (D: 1,53) tropfen und fällt nach einiger Zeit mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert (LELLMANN, *B.* **15**, 826). — Citronengelbe Prismen. F: 129° (L.). Schwer löslich in Petroläther, leichter in Alkohol und Eisessig, zerfließlich in Benzol (L.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in Gegenwart fixer Alkalien 4-Amino-diphenylamin (Syst. No. 1768), in neutraler oder ammoniakalischer Lösung entsteht 4.4'-Bis-benzoyl-anilino-azoxybenzol (Syst. No. 2216) (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 338). Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig wird N-Phenyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1771) gebildet (L.).

Benzoesäure-bis-[4-nitro-phenyl]-amid, 4.4'-Dinitro-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{13}O_5N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Benzoesäure-diphenylamid mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (LELLMANN, *B.* **15**, 827; vgl. HOFMANN, *A.* **132**, 167). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (BARNER, *B.* **15**, 828; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 306). F: 224°; schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol (L.).

Oxalsäure-mono-[4-nitro-anilid], [4-Nitro-phenyl]-oxamidsäure, 4-Nitro-oxanilsäure $C_8H_6O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Oxanilsäure (S. 281) in 4 Tle. rauchender Salpetersäure (ASCHAN, *B.* **18**, 2936; vgl. TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1587). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, das im Exsiccator bei Zimmertemperatur entweicht (A.). F: 210°; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (A.).

Oxalsäure-äthylester-[4-nitro-anilid], 4-Nitro-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch zehnstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Nitro-anilin mit Oxalsäurediäthylester (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1570; SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 82). Beim Kochen des sauren oxalsauren 4-Nitro-anilins mit Alkohol (ANSELMINO, *C.* **1906** I, 753). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 166° (P., ALL., B., C.), 168° (AN.), 171° (SCH., R., H.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester, Eisessig, Pyridin, ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, sehr wenig in Wasser und Petroläther (SCH., R., H.). Unzersetzt löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure (SCH., R., H.). — Wird von kalter Natronlauge oder warmer Sodalösung zu 4-Nitro-anilin, Oxalsäure und Äthylalkohol verseift (SCH., R., H.). Gibt mit Ammoniak [4-Nitro-phenyl]-oxamid und Alkohol (SCH., R., H.).

Oxalsäure-amid-[4-nitro-anilid], [4-Nitro-phenyl]-oxamid $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292) in konz. Schwefelsäure durch Behandeln mit nitrosen Gasen, neben Oxalsäure-amid-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin] (S. 722) (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 80). Aus Oxalsäure-äthylester-[4-nitro-anilid] (s. o.) in Alkohol mittels heißen wäßrigen Ammoniaks (SCH., R., H., *J. pr.* [2] **74**, 83). Aus Oxalsäure-amid-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin] beim Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie bei längerem Kochen mit Eisessig (SCH., R., H., *J. pr.* [2] **74**, 85). Beim Erhitzen von Oxalsäure-nitril-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin] (S. 722) mit konz. Schwefelsäure auf 120—140° (SCH., R., H., *J. pr.* [2] **74**, 87). — Schwach gelblich-graue Nädelchen (aus Pyridin). F: 308—310° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol, Petroläther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Pyridin und Anilin. Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure. Mit warmen Alkalien entsteht 4-Nitro-anilin, Oxalsäure und Ammoniak.

Oxalsäure-bis-[4-nitro-anilid], N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-oxamid, 4.4'-Dinitro-oxanilid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Oxanilid mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* **209**, 366). — Nadeln. F: 260°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$; ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig.

Oxalsäure-[4-nitro-anilid]-hydroxylamid, 4-Nitro-oxanilsäure-hydroxylamid, 4-Nitro-oxanilhydroxamsäure $C_8H_7O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-[4-nitro-anilid] und Hydroxylamin (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1570). — Nadeln (aus Eisessig). F: 182°. — Hydroxylaminsalz. Hellgelbe Krystalle. F: 190°.

4-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetat $C_{10}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. Nadeln (aus Essigsäure). F: 182° (Zers.) (P., A., B., C., *Soc.* **81**, 1570).

Oxalsäure-amid-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin] $C_{14}H_{11}O_5N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292), in Schwefelsäure durch Einleiten von nitrosen Gasen, neben [4-Nitro-phenyl]-oxamid (S. 721) (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 80). Aus Oxalsäure-amid-[N.N'-diphenyl-amidin] in konz. Schwefelsäure durch Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung (SCH., R., H., *J. pr.* [2] **74**, 84). — Grünlichgelbe Prismen (aus Aceton). F: 245° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, besser in Aceton, leicht löslich in Pyridin. In kalter konzentrierter Schwefelsäure unzersetzt löslich. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie bei längerem Kochen mit Eisessig [4-Nitro-phenyl]-oxamid und 4-Nitro-anilin. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit Natronlauge in 4-Nitro-anilin, Oxalsäure und Ammoniak.

Oxalsäure-nitril-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin], Cyanameisensäure-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin] $C_{14}H_9O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin] (S. 292) in konz. Schwefelsäure durch Salpetersäure (D: 1,4) (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 86). — Krystallisiert aus verd. Lösungen in grünlichgelben Blättchen oder Tafeln (labile Modifikation), aus konz. Lösungen in blaßgelben Nadeln (stabile Modifikation), diese entstehen auch durch Erhitzen der labilen Form auf 110°. Beide Modifikationen schmelzen bei 217° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Chloroform, Petroläther, Benzol und Methylalkohol, sehr wenig löslich in Äther, besser löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 120° bis 140° [4-Nitro-phenyl]-oxamid und 4-Nitro-anilin. Bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen 4-Nitro-anilin, Oxalsäure und Ammoniak. Mit Natronlauge entsteht ein rotes Natriumsalz. Beim Erhitzen mit Natronlauge werden neben etwas Ammoniak und wenig 4-Nitro-anilin 4.4'-Dinitro-carbanilid und ein nicht näher untersuchtes Produkt erhalten.

Bernsteinsäure-mono-[4-nitro-anilid], N-[4-Nitro-phenyl]-succinamidsäure, 4-Nitro-succinanilsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Succinanilsäure (S. 295) bei der Nitrierung in Gegenwart von Oxalsäure (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* **30**, 1589). Aus Bernsteinsäureanhydrid und 4-Nitro-anilin in heißem Chloroform (AUWERS, *A.* **292**, 188, 191). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197° (T., BL.), 202° (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 55). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, etwas weniger löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin (AU.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[4-Nitro-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 170° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1899** I, 251).

Bernsteinsäure-bis-[4-nitro-anilid], N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-succinamid, 4.4'-Dinitro-succinanilid $C_{16}H_{14}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Eintragen von Succinanilid (S. 296) in kalte, rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* **209**, 377). — Gelbe Nadeln (aus Anilin). F: 260°. Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Äther, CS_2, $CHCl_3$, Eisessig, Aceton, Benzol; sehr wenig löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Bernsteinsäure und p-Phenylendiamin.

Brenzweinsäure-mono-[4-nitro-anilid] $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Brenzweinsäure-[4-nitro-anil] (Syst. No. 3201) in eine kochende Sodalösung (ARPPE, *A.* **90**, 145). — Tafeln. Schmilzt etwas über 150°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $AgC_{11}H_{11}O_5N_2$. Niederschlag.

Sebacinsäure-bis-[4(?)-nitro-anilid] $C_{22}H_{26}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Nitrieren von Sebacinsäure-dianilid (S. 304) (GEHRING, *C. r.* **104**, 1717; *J.* **1887**, 1839). — Nadeln (aus Äther). F: 116°.

Phthalsäure-mono-[4-nitro-anilid], N-[4-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) in Essigester (R. MEYER, J. MAIER, *A.* **327**, 54). Aus Phthalanilsäure (S. 311) durch Nitrieren (LESSER, D. R. P. 148874; *C.* **1904** I, 555). Aus N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) beim Behandeln mit der berechneten Menge Alkalilauge (L., D. R. P. 148874; *C.* **1904** I, 555; vgl. TINGLE, ROELKER, *Am. Soc.* **30**, 1890) oder mit warmer Sodalösung (R. MEYER, J. MAIER). — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln. Schmilzt bei 190—192° unter Gasentwicklung, wird dann wieder fest und schmilzt von neuem (als N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid) bei 260° (R. ME., J. MA.). — Wird beim Kochen mit Wasser in 4-Nitro-anilin und Phthalsäure zerlegt (R. ME., J. MA.). Beim Erhitzen mit Anilin auf 120° bis 130° entsteht 4-Nitro-anilin und Phthalanil (Syst. No. 3210) (L.; vgl. T., R.).

Phthalsäure-bis-[4-nitro-anilid], N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-phthalamid $C_{20}H_{14}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin mit 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) auf dem Wasserbade (PAWLEWSKI, *B.* **28**, 1120). — Körner (aus Eisessig). F: 232—234°.

3-Nitro-phthalsäure-bis-[4-nitro-anilid] $C_{20}H_{13}O_8N_5 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Man versetzt eine auf —8° abgekühlte äther. Lösung von 3-Nitro-phthalylchlorid (Bd. IX, S. 827) allmählich mit einer äther. Lösung von 4-Nitro-anilin, so daß die Temperatur —5° nicht übersteigt (CHAMBERS, *Am. Soc.* **25**, 612). — F: 197—200° (Zers.). — Geht beim Erhitzen mit Eisessig in [3-Nitro-phthalsäure]-[4-nitro-anil] (Syst. No. 3220) über.

4-Nitro-carbanilsäure-methylester $C_8H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-anilin in Chloroform-Lösung mit Chlorameisensäuremethylester (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 371). — F: 176°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Benzol.

4-Nitro-carbanilsäure-äthylester, [4-Nitro-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf 4-Nitro-benzoesäure-bromamid (Bd. IX, S. 396) in absol. Alkohol (SWARTZ, *Am.* **19**, 301). Beim Kochen von 4-Nitro-benzazid (Bd. IX, S. 400) mit viel absol. Alkohol (CURTIUS, STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 233). Aus 4-Nitro-anilin und Chlorameisensäureäthylester bei 120—130° (HAGER, *B.* **17**, 2625). Man löst 4 g [4-Nitro-phenyl]-monothiourethan in 25 ccm Natronlauge (D: 1,3), verdünnt auf 137 ccm, gießt in 183 ccm einer 20%igen Lösung von rotem Blutlaugensalz und läßt einige Tage stehen (JACOBSON, KLEIN, *B.* **26**, 2369). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine äther. Lösung von Carbanilsäure-äthylester (BEHREND, *A.* **233**, 9). — Nadeln (aus Benzol). F: 127° (B.), 128° (Sw.), 129° (H.; C., ST., R.), 132° (J., KL.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (J., KL.), fast unlöslich in siedendem Ligroin (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 589).

4-Nitro-carbanilsäure-isopropylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylalkohol und 4-Nitro-phenylisocyanat (SWARTZ, *Am.* **19**, 318). — F: 78°.

4-Nitro-carbanilsäure-isobutylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylalkohol und 4-Nitro-phenylisocyanat (SWARTZ, *Am.* **19**, 319). — F: 62°.

4-Nitro-carbanilsäure-chlorid, Chlorameisensäure-[4-nitro-anilid] $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COCl$. *B.* Aus PCl_5 und 4-Nitro-carbanilsäure-äthylester (SWARTZ, *Am.* **19**, 318). — Krystalle, die von 44° ab Salzsäure abgeben und in 4-Nitro-phenylisocyanat übergehen.

[4-Nitro-phenyl]-harnstoff $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von 4-Nitro-phenylcyanamid (S. 724) mit verdünnt-alkoholischer Salzsäure (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 73; *A. ch.* [8] **15**, 180). — Prismen (aus konz. Alkohol), Nadeln (aus 40%igem Alkohol). F: 238°. Löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser.

N-Methyl-N'-[4-nitro-phenyl]-harnstoff $C_8H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 7,5 g N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff in 60 ccm konz. Schwefelsäure mit 5 g Äthylnitrat bei —5° (SCHOLL, HOLDERMANN, *A.* **345**, 382). Neben N-Methyl-N'-[2-nitro-phenyl]-harnstoff (S. 694) aus N-Nitro-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff durch konz. Schwefelsäure bei 0°; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Extraktion mit heißer 1%iger Natronlauge, in welcher die 2-Nitroverbindung leichter löslich ist (SCHOLL, NYBERG, *B.* **39**, 2492). — Gelbe Nadeln. F: 225—227° (SCH., N.). Leicht löslich in Aceton, in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Wasser und Essigester (SCH., H.).

N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-harnstoff, 4-Nitro-carbanilid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und 4-Nitro-phenylisocyanat in äther. Lösung (SWARTZ, *Am.* **19**, 319). Aus 4-Nitro-anilin und Phenylisocyanat (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 322). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202° (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2571), 209° (Sw.), 211—212° (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 93), 212° (L.). Erhitzt man 4-Nitro-carbanilid etwas über den Schmelzpunkt, so entsteht 4.4'-Dinitro-carbanilid (MI., C.).

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dinitro-carbanilid $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Diphenylcarbonat bei 3-stdg. Erhitzen auf 200° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 149). Aus 4-Nitro-anilin und [4-Nitro-phenyl]-urethan bei 3-stdg. Erhitzen auf 200° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 132). Beim Kochen von 4-Nitro-benzazid (Bd. IX, S. 400) mit Wasser (CURTIUS, STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 233). Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-bis-(4-nitro-phenyl)-amidin] (S. 722) mit heißer Natronlauge (SCHULTZ, ROHDE, HERZOG, *J. pr.* [2] **74**, 88). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 312° (Zers.) (M., RI.-RO.). Sublimiert oberhalb 310°, ohne zu schmelzen (V.). Ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol, schwer in siedendem Alkohol, etwas löslicher in einem Gemisch von Essigsäure und Salpetersäure, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Aceton, Äther (V.).

N.N-Diphenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{15}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und 4-Nitro-anilin (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2121). — Tafeln. F: 175—176°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol; fast unlöslich in Äther und Petroläther.

N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[4-nitro-benzoyl]-harnstoff $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf 4-Nitro-benzoesäurebromamid (Bd. IX, S. 396) in absol. Alkohol (SWARTZ, *Am.* **19**, 301). — Gelbliche Nadeln. F: 256°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Alkohol.

N-[4-Nitro-phenyl]-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-[4-Nitro-phenyl]-allophansäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetats (S. 722) durch Kochen mit absol. Alkohol (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1570). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (Zers.).

Allophansäure-[4-nitro-anilid], ω-[4-Nitro-phenyl]-biuret $C_8H_8O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Ammoniumverbindung des 4-Nitro-oxanilhydroxamsäure-acetats (S. 722) und wäßr. Ammoniak (PI., A., B., C., *Soc.* **81**, 1570). — Hellgoldgelbe krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 206°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Cyan-4-nitro-anilin, 4-Nitro-phenylcyanamid $C_7H_5O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Bromcyan in wäßrig-alkoholischer Lösung beim Kochen (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 73; *A. ch.* [8] **15**, 179). — Hellgelbe Nadeln. F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, schwer in Benzol.

N-[4-Nitro-phenyl]-N'-guanyl-guanidin, ω-[4-Nitro-phenyl]-biguanid $C_8H_{10}O_2N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 10 g salzsaurem ω-Phenyl-biguanid (S. 370) in 18 ccm konz. Schwefelsäure durch Hinzufügen von 2,5 ccm Salpetersäure (D: 1,51) bei 30—40° (HERMANN, *M.* **26**, 1026). — Eigelbe Blättchen mit 1 Mol. Wasser (aus Alkohol). Wird bei 105° wasserfrei und färbt sich gelborange. F: 182°. — Gibt beim Erhitzen mit KOH auf 125—130° 4-Nitro-anilin. — $2C_8H_{10}O_2N_6 + H_2SO_4$. Nädelchen (aus Wasser). F: 254°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter bei Zusatz von Säure.

Orthokohlensäure-tetrakis-[4-nitro-anilid] $C_{25}H_{20}O_8N_8 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_4C$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Jodcyan bei 110—120° (HÜBNER, *B.* **10**, 1718). — Rote Krystalle. Schmilzt über 300°. Schwer löslich in Eisessig und Anilin, leichter in alkoholischer Natronlauge. — Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Orthokohlensäure-tetrakis-[4-amino-anilid] (Syst. No. 1773) über. — $Na_2C_{25}H_{18}O_8N_8$. Gelb, unlöslich.

4-Nitro-thiocarbanilsäure-O-äthylester, [4-Nitro-phenyl]-monothio-urethan $C_9H_{10}O_3N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin beim Kochen mit CS_2 und Alkohol in Gegenwart von Kali (LOSANITSCH, *B.* **15**, 470). Aus 4-Nitro-phenylsenföl und Alkohol (JACOBSON, KLEIN, *B.* **26**, 2369). — Fast farblose Nadeln. F: 175—176° (L.), 177—178° (J., KL.). Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in warmem Benzol, Äther und Eisessig (J., KL.). — Bei der Oxydation mit einer alkal. Lösung von rotem Blutlaugensalz entsteht [4-Nitro-phenyl]-urethan (J., KL.).

N-Methyl-4-nitro-carbanilsäure-methylester $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln oder Platten (aus Alkohol oder Benzol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 27; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 256). F: 108°; D^{14}: 1,522 (J.).

[2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-urethan $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Bis-[4-nitro-phenyl]-urethan beim Eintragen von Diphenylurethan (S. 427) in kalt gehaltene Salpetersäure (D: 1,44); man fällt mit Wasser und löst den Niederschlag in wenig heißem Benzol; beim Erkalten krystallisiert das Bis-[4-nitro-phenyl]-urethan aus (HAGER, *B.* **18**, 2574). — Sirup. Erstarrt nicht in einer Kältemischung (H.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (H.). Alkalien spalten 2.4'-Dinitro-diphenylamin (vgl. NIETZKI, BAUER, *B.* **28**, 2976, 2979) ab (H.).

Bis-[4-nitro-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, Bis-[4-nitro-phenyl]-urethan $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°; leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (HAGER, *B.* **18**, 2576).

N.N'-Diphenyl-N-[4-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{15}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Carbodiphenylimid (S. 449) und 4-Nitrophenol auf 140°, neben Carbanilid (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 527). Aus Phenylisocyanat und 4-Nitro-diphenylamin auf dem Wasserbade (BU., BL., P.). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Benzol. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz

von NaOH dunkelrot; bei Wasserzusatz färbt sich die Flüssigkeit gelb unter Abscheidung von 4-Nitro-diphenylamin.

N-Benzoyl-N-cyan-4-nitro-anilin, [4-Nitro-phenyl]-benzoyl-cyanamid $C_{14}H_9O_3N_3$ $= O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 4-Nitro-phenylcyanamids und Benzoylchlorid in Benzol (PIERRON, *Bl.* [3] **33**, 74; *A. ch.* [8] **15**, 180). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 131°.

4-Nitro-phenylisocyanat, 4-Nitro-phenylcarbonimid $C_7H_4O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CO$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem $COCl_2$ auf 4-Nitro-anilin (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 588). Durch Erhitzen von Chlorameisensäure-[4-nitro-anilid] (S. 723) im trocknen Luftstrome (SWARTZ, *Am.* **19**, 318). — Nadeln. F: 44° (S.), 56—57° (V.). Polymerisiert sich bei längerem Stehen (S.). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Äther, Chloroform und siedendem Ligroin (V.).

4-Nitro-phenylisothiocyanat, 4-Nitro-phenylsenföl $C_7H_4O_2N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CS$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Thiophosgen (JACOBSON, KLEIN, *B.* **26**, 2369). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 112—113°. Leicht löslich in Äther, Benzol und warmem Eisessig.

4-Nitro-anilinoessigsäure, N-[4-Nitro-phenyl]-glycin $C_8H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einfließenlassen einer kalten, konzentrierten Lösung von 1 Tl. Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) in die siedende Lösung von 4 Tln. 4-Nitro-anilin in 50 Tln. Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 88433; *Frdl.* **4**, 1156). Neben etwas 4-Nitro-anilinoessigsäure-[4-nitro-anilid] (S. 726) aus 4-Nitro-anilin, Chloressigsäure und Natriumacetat bei ca. 150° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5016). — Gelbe Krystalle (aus Wasser), die gegen 210° sintern und bei 225° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen (Höchster Farbw.).

N-Formyl-4-nitro-anilinoessigsäure, N-[4-Nitro-phenyl]-N-formyl-glycin $C_9H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CHO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Phenyl-N-formyl-glycin durch Behandeln mit Salpetersäure in einer Lösung von konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 154556; *C.* **1904** II, 1012). — Braungelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 159° bis 160° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht löslich in heißem Eisessig.

N-Acetyl-4-nitro-anilinoessigsäure, N-[4-Nitro-phenyl]-N-acetyl-glycin $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Phenyl-N-acetyl-glycin durch Nitrieren in Gegenwart von Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 152012; *C.* **1904** II, 70). — Blaßbräunliche Blättchen (aus Eisessig). F: 191—192°. Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung in wäßr. Alkalien ist blaßgelblich. — Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht (nicht isoliertes) N-[4-Amino-phenyl]-N-acetyl-glycin.

α-[4-Nitro-anilino]-propionsäure, N-[4-Nitro-phenyl]-alanin $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) durch Kalilauge (BISCHOFF, *B.* **30**, 2767). — Goldgelbe Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 147°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und α-Brom-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2767). — Gelbe Krystalle (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 86—87°.

Nitril $C_9H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus N.N'-Äthyliden-bis-[4-nitro-anilin] (S. 717) und absol. Blausäure (EIBNER, *A.* **302**, 354). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

α-Phenoxy-propionsäure-[4-nitro-anilid] $C_{15}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4,25 g Natriumphenolat und 10 g α-Brom-propionsäure-[4-nitro-anilid] (S. 720) bei 8-stdg. Kochen in 50 ccm Toluol (BISCHOFF, HIRSCHFELD, *B.* **34**, 2065). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 141—142°. Unlöslich in kaltem Ligroin, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Äther, sehr leicht löslich in Alkohol. Sehr wenig löslich in Mineralsäuren.

α-Phenoxy-buttersäure-[4-nitro-anilid] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und α-Brom-buttersäure-[4-nitro-anilid] (S. 720) in Toluol (B., H., *B.* **34**, 2065). — Warzen (aus Alkohol).

α-Phenoxy-isobuttersäure-[4-nitro-anilid] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und α-Brom-isobuttersäure-[4-nitro-anilid] in Toluol (B., H., *B.* **34**, 2065). Aus 4-Nitro-anilin und α-Phenoxy-isobuttersäure-chlorid in Benzol (B., H., *B.* **34**, 2066). — Fast farblos. F: 182°.

α oder β-[4-Nitro-anilino]-isobuttersäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und α-Brom-isobuttersäure-äthylester bei 140° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2768). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°.

β-Phenoxy-isobuttersäure-[4-nitro-anilid] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und α-Brom-isobuttersäure-[4-nitro-anilid] (S. 720) in Benzol, neben α-Phenoxy-isobuttersäure-[4-nitro-anilid] (S. 725) (B., H., *B.* **34**, 2068). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 109°.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-[4-nitro-anilid] $C_{17}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und α-Phenoxy-isovaleriansäurechlorid (Bd. VI, S. 165) in Benzol (B., H., *B.* **34**, 2068). Aus Natriumphenolat und α-Brom-isovaleriansäure-[4-nitro-anilid] (S. 720) in Xylol (B., H., *B.* **34**, 2068). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Im Vakuum unzersetzt flüchtig.

Salicylsäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin, Salicylsäure und PCl_3 (BELL, *Chem. N.* **31**, 244; *J.* **1875**, 747). — Braune Tafeln. F: 229—230°. — Wird von Zinn und Salzsäure zu N·Salicoyl-p-phenylendiamin reduziert.

[d-Weinsäure]-mono-[4-nitro-anilid], N-[4-Nitro-phenyl]-d-tartramidsäure, 4-Nitro-d-tartranilsäure $C_{10}H_{10}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von 4-Nitro-anilin mit Weinsäure (TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1318). — Gelbe Krystalle. F: 218°.

[4-Nitro-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril, 4-Nitro-anil des Benzoylcyanids, [4-Nitro-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{14}H_9O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von α-[4-Nitro-anilino]-benzylcyanid (Syst. No. 1905) mit $KMnO_4$ in Aceton (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3339). — Gelbe Prismen (aus Essigester und Alkohol). F: 140°.

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2—]_2$. *B.* In sehr geringer Menge beim Erhitzen von 4-Nitro-phenol mit überschüssigem Äthylendiamin im Druckrohr auf 160—200° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 199). Aus 4-Nitro-anisol und überschüssigem Äthylendiamin bei 160—170° (J., *J. pr.* [2] **48**, 199). In geringer Menge aus 4-Nitro-anilin, Äthylenbromid und Natriumacetat bei ca. 150° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5014). — Goldbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 220—221° (B., T.), 216—217° (J.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (J.).

4-Nitro-anilinoessigsäure-[4-nitro-anilid] $C_{14}H_{12}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben viel N-[4-Nitro-phenyl]-glycin aus 4-Nitro-anilin, Chloressigsäure und Natriumacetat bei ca. 150° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5016). — F: 260°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig.

N-Chlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-acetanilid in Eisessig durch überschüssige Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3060). — Gelbe Platten oder Prismen. F: 110—111°. — Wandelt sich bei längerem Stehen der Lösung in Eisessig in ein Gemisch von 2-Chlor-4-nitro-acetanilid und 4-Nitro-acetanilid um. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht 4-Nitro-acetanilid neben kleinen Mengen 4.4'-Dinitro-azobenzol.

N-Brom-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-acetanilid in Chloroform durch eine Lösung von unterbromiger Säure in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3061). — Gelbe Prismen. F: 148°. — In der Eisessiglösung entstehen innerhalb einiger Tage 4-Nitro-acetanilid und 2-Brom-4-nitro-acetanilid.

Methansulfonsäure-[4-nitro-anilid] $C_7H_8O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid (Bd. IV, S. 5), in warmem Toluol gelöstem 4-Nitro-anilin und Triäthylamin beim Kochen (MORGAN, PICKARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **97**, 61). — Gelbliche Nadeln oder gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Wasser.

Benzolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] $C_{12}H_{10}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin einige Stunden zum Schmelzen (OPOLSKI, *B.* **40**, 3534; vgl. LELLMANN, *B.* **13**, 595). — Krystalle. F: 139—140° (O.), 139° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Chloroform und Petroläther (L.). Löst sich in Benzol farblos, bei höherer Temperatur mit gelblicher Farbe; löslich in Alkohol mit gelber Farbe (O.). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,51) Benzolsulfonsäure-[2.4.6-trinitro-anilid] (O.). — $NH_4C_{12}H_9O_4N_2S$. *B.* Aus der äther. Lösung von Benzolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] und NH_3-Gas (O.). Gelbe Krystalle. — $2NH_4C_{12}H_9O_4N_2S + C_6H_6$. *B.* Aus der Benzollösung von Benzolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] und NH_3-Gas (O.). Orangefarben. — Natriumsalz. Gelb (O.). — Kaliumsalz. Gelb (O.). — Silbersalz. Blaßgelb (O.).

p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) in Toluol-

lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 1303). Beim Erwärmen einer Lösung von p-Toluolsulfonsäure-anilid (S. 567) in Benzol mit verdünnter wäßriger Salpetersäure auf dem Wasserbade (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; 163516; *C.* **1905** I, 415; II, 1207). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol); farblose Nadeln (aus Benzol). F: 189—190° (Mo., Mi.), 191° (A.-G. f. A.).

Toluol-ω-sulfonsäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin bei 2—3-stdg. Kochen mit je 1 Mol.-Gew. Toluol-ω-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 116) und Triäthylamin in Toluol unter völligem Ausschluß von Wasser (MORGAN, PICKARD, *Soc.* **97**, 56). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 155°.

m-Xylol-sulfonsäure-(4)-[4-nitro-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin und 1 Mol.-Gew. m-Xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid in Pyridin oder Toluol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 1307). — Krystalle (aus Benzol) mit $^1/_2$ Mol. Benzol. Schmilzt benzolhaltig bei 91—93°. Wird bei 100° benzolfrei und schmilzt dann bei 117—119°.

α-Naphthalinsulfonsäure-[4-nitro-anilid] $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 20 g 4-Nitro-anilin, 17 g α-Naphthalinsulfochlorid und 100 ccm Toluol beim Erhitzen (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 924). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°.

β-Naphthalinsulfonsäure-[4-nitro-anilid] $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog derjenigen der vorangebenden Verbindung (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 925). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 168—169°.

Methandisulfonsäure-bis-[4-nitro-anilid], Methionsäure-bis-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_8N_4S_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methionsäure-dichlorid (Bd. I, S. 579) und 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin in trocknem Toluol (MORGAN, PICKARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **97**, 58). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 248—249° (Zers.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen und Essigsäure Methionsäure-bis-[4-amino-anilid] (Syst. No. 1775).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-[4-nitro-anilid] $C_{16}H_{20}O_5N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}:O$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Campher]-β-sulfochlorid (Bd. XI, S. 316) mit 4-Nitro-anilin in Toluol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 77). — Bernsteinfarbige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. — Wird durch Eisenfeile und heiße Essigsäure zu N-[(d-Campher)-β-sulfonyl]-p-phenylendiamin reduziert.

m-Benzoldisulfonsäure-bis-[4-nitro-anilid] $C_{18}H_{14}O_8N_4S_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_4$. *B.* Aus m-Benzoldisulfonsäure-dichlorid (Bd. XI, S. 200) und 4-Nitro-anilin in siedendem Toluol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 1308). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 183—184°.

Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-tris-[4-nitro-anilid] $C_{24}H_{18}O_{12}N_6S_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2)_3C_6H_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid (Bd. XI, S. 227) und 3 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin bei mehrstündigem Kochen in trocknem Pyridin (MORGAN, PICKARD, *Soc.* **97**, 54). — Krystallpulver (aus Methylalkohol). F: 278°.

Benzolsulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[4-nitro-anilid], KOH und CH_3I in siedendem Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 84). Aus dem Silbersalz des Benzolsulfonsäure-[4-nitro-anilids] und CH_3I (OPOLSKI, *B.* **40**, 3535). — F: 120—121° (O.), 120° (Mo., Mi.).

p-Toluolsulfonsäure-[N-äthyl-4-nitro-anilid] $C_{15}H_{16}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-äthylanilid (S. 576) mit verdünnter wäßriger Salpetersäure auf dem Dampfbad (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415). — Gelbliche Prismen. F: 107°.

p-Toluolsulfonsäure-bis-[4-nitro-phenyl]-amid, 4.4'-Dinitro-N-p-toluolsulfonyl-diphenylamin $C_{19}H_{15}O_6N_3S = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-diphenylamid durch kurzes Kochen mit 6 Tln. Salpetersäure (D: 1,34) (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 1442). — F: 167—168°. Schwer löslich in Aceton und verd. Eisessig. — Liefert mit konz. Schwefelsäure 4.4'-Dinitro-diphenylamin.

N-Thionyl-4-nitro-anilin $C_6H_4O_3N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:SO$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin in Benzol und Thionylchlorid in der Wärme (MICHAELIS, *B.* **24**, 755). — Gelbe bis gelbrote Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 70°. — Wird von Wasser oder Alkali leicht zersetzt.

4-Nitro-phenylnitrosamin $C_6H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO$ s. Syst. No. 2193.

N-Nitroso-N-methyl-4-nitro-anilin, Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch etwa 2-stdg. Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und As_2O_3) in die stark gekühlte, wäßrige Suspension oder alkoh. Lösung von Methylanilin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2528). Beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine eisgekühlte, absolut-ätherische Methylanilinlösung (ST., H.). Aus 4-Nitro-N-methyl-

anilin in Salzsäure mit Natriumnitrit (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 776; BAMBERGER, *B.* **27**, 370). Durch Einw. nitroser Gase auf N-Methyl-4-nitro-acetanilid (ST., HO.). Beim Behandeln von Methyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin (S. 686) oder von Methylphenylnitrosamin (S. 579) mit Salpetersäure (D: 1,3) (FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2993). — Nadeln (aus viel heißem Alkohol). F: 100° (ME., SA.), 100—101° (korr.) (ST., HO.), 101—102° (BA.), 104° (F., HEPP). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, besonders in Chloroform, Benzol und Aceton, weniger löslich in kaltem Ligroin und Wasser (BA.). — Wird durch Oxydationsmittel, z. B. H_2O_2, alkal. Kaliumferricyanidlösung oder Chromsäure + Eisessig, nicht verändert (ST., HO.). Alkoholisches Schwefelammonium führt in N-Methyl-4-nitro-anilin über (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2928). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen mit rauchender Salzsäure (ST., HO.). Salpetersäure liefert N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (ST., HO.). Wird von Alkalien in 4-Nitro-phenol und Diazomethan zerlegt (NOELTING, *B.* **33**, 101 Anm.). Enthält die Nitrosogruppe fester gebunden als Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitrosamin und Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin (BA., MÜLLER, *B.* **33**, 103, 112).

N-Nitroso-N-äthyl-4-nitro-anilin, Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Einw. von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und As_2O_3) auf in Wasser suspendiertes oder in Alkohol gelöstes Äthylanilin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2531). Durch Zufügen von $NaNO_2$ zu in verd. Schwefelsäure gelöstem Äthylanilin (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 72). Aus 4-Diäthylamino-benzoesäure in Salzsäure bei der Einw. von Natriumnitrit (BAUDISCH, *B.* **39**, 4297). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119,5° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **49**, 61), 119—120° (ST., H.). — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin (ST., H.).

N-Nitroso-N-phenyl-4-nitro-anilin, N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin, Phenyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Man leitet 20 Minuten lang nitrose Gase (aus HNO_3 und As_2O_3) in die eisgekühlte Lösung von 5 g Diphenylamin in 20—25 ccm Alkohol ein, gießt dann in Wasser und neutralisiert mit Soda (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2535). Ein Gemisch von 20 g Diphenylamin, 15 ccm Salpetersäure (D: 1,424), 35 g Isoamylnitrit und 100 ccm Alkohol wird erwärmt, bis Krystallausscheidung erfolgt; dann kühlt man rasch ab und filtriert (WITT, *B.* **11**, 756). Man löst 10 g Diphenylamin in 100 g Eisessig und versetzt die Lösung unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 10° nacheinander mit 8,2 g 50%iger Natriumnitrit-Lösung, 3 g H_2SO_4 und 18,6 ccm einer 20%igen Lösung von HNO_3 (40° Bé) in Eisessig (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1175). Durch Nitrieren von N-Nitroso-diphenylamin in Gegenwart von Eisessig unterhalb 15° neben N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin (J., *Bl.* [3] **33**, 1173). Bei der Selbstzersetzung von Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) in äther. Lösung (BAMBERGER, *B.* **31**, 581). — Krystalle (aus Chloroform); prismatische Nadeln (aus Eisessig oder Xylol). F: 130—130,5° (B.), 132° (J.), 133,5° (W.). Löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (W.). — Liefert beim Erhitzen seiner 10%igen Lösung in Eisessig auf dem Wasserbade ein Gemisch von 2.4'- und 4.4'-Dinitro-diphenylamin (J.). Geht bei der Einw. von verd. Salpetersäure oder von salpetriger Säure in 4.4'-Dinitro-diphenylamin über (B.). Beim Behandeln mit Anilin oder alkoh. Kali entsteht 4-Nitro-diphenylamin (W.).

N-Nitroso-2.4'-dinitro-diphenylamin, [2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot NO$. *B.* Entsteht neben 2.4.2'-Trinitro-diphenylamin, wenn man eine Lösung von 21 g N-Nitroso-2-nitro-diphenylamin in 500 g Eisessig, welche eine Temperatur von 27° zeigt, auf einmal mit 30 ccm HNO_3 (40° Bé), gelöst in der 5-fachen Menge Eisessig, versetzt (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1176). — Sehr schwach rosagefärbte Blättchen. F: 160—162° (Zers.). Löslich bei 19° in Aceton zu 2,09%, in Eisessig zu 0,366%, in Toluol zu 0,241%, in Alkohol zu 0,064%, in Methylalkohol zu 0,012%. — Wird durch siedenden Alkohol in 2.4'-Dinitro-diphenylamin verwandelt.

N-Nitroso-4.4'-dinitro-diphenylamin, Bis-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot NO$. *B.* Man rührt 1 Mol.-Gew. 4'-[p-Nitro-anilino]-azobenzolsulfonsäure-(4) (Syst. No. 2172) mit Eiswasser zu einer Paste an, setzt 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ hinzu, trocknet das gebildete Nitrosamin bei gewöhnlicher Temperatur, trägt es in die 15-fache Menge 33%iger wäßriger, auf 0° abgekühlter Salpetersäure ein, gießt die Reaktionsmasse nach 24 Stdn. auf Eis, wäscht den Niederschlag mit konz. K_2SO_4-Lösung, trocknet ihn an der Luft und zieht ihn mit warmem Toluol aus. Die Lösung scheidet beim Erkalten neben dem Nitrosamin einige Nadeln des 4.4'-Dinitro-diphenylamins ab, die durch Dekantieren entfernt werden (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1177). — Schwach orangegelbe, prismatische Krystalle. F: 150° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Toluol und Eisessig. — Geht beim Kochen mit Alkohol in 4.4'-Dinitro-diphenylamin über.

N.4-Dinitro-anilin, 4-Nitro-phenylnitramin, 4-Nitro-diazobenzolsäure $C_6H_5O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-4-nitro-anilin, N-Methyl-N.4-dinitro-anilin, Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalze des

4-Nitro-phenylnitramins mit CH_3I (BAMBERGER, DIETRICH, *B.* **30**, 1254). Beim Erhitzen des Natriumsalzes von 4-Nitro-phenylnitramin mit CH_3I und Methylalkohol (PINNOW, *B.* **30**, 837). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 140° (B., D.), 141,5—142,5° (P.). Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig (B., D.). Schwer löslich in Ligroin, mäßig löslich in Äther, leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol (P.). — Wird durch alkoh. Schwefelammonium in N-Methyl-4-nitro-anilin übergeführt (P., OESTERREICH, *B.* **31**, 2926). Wird bei 0° von konz. Schwefelsäure + Eisessig in N-Methyl-2.4-dinitro-anilin umgewandelt (B., D.).

N-Nitro-N-äthyl-4-nitro-anilin, N-Äthyl-N.4-dinitro-anilin, Äthyl-[4-nitrophenyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Nitro-phenylnitramins mit C_2H_5I (BAMBERGER, DIETRICH, *B.* **30**, 1254). — Gelbliche Nadeln. F: 90°.

Phosphorsäure-dichlorid-[4-nitro-anilid], „p-Nitranilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_5O_3N_2Cl_2P = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Man erhitzt salzsaures 4-Nitro-anilin mit $POCl_3$ unter Zusatz von Xylol (MICHAELIS, STREBEL, *A.* **326**, 237). — Farblose Krystalle. F: 156°.

4-Fluor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2F = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Fluor-anilin mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 237). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 98° (unkorr.).

4-Chlor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Durch Eintragen von 4-Chlor-acetanilid in höchst konz. Salpetersäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 99; Ж. **9**, 103). Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 165° (KÖRNER, *G.* **4**, 373; *J.* **1875**, 351) oder auf 200—220° (BEI., KU.). Aus äquimolekularen Mengen 2-Nitro-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) in Chloroform (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). Beim Erwärmen von N-Chlor-2-nitro-acetanilid (S. 696) mit sehr verd. Säuren, neben 2-Nitro-anilin (CH., O., EVANS, *B.* **33**, 3059). Bei der Umlagerung von N-Nitro-4-chlor-anilin (Syst. No. 2219) in saurem Medium (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1253, 1261). — Tief orangegelbe Nadeln (aus siedendem Wasser oder aus Ligroin). F: 115° (BEI., KU.; BAM., ST.), 116,4° (Kö.), 116—117° (CH., O.). Sehr leicht löslich in Alkohol (Kö.), Äther, Eisessig (BEI., KU.), schwer löslich in Ligroin (BEI., KU.). — 4-Chlor-2-nitro-anilin gibt in salzsaurer Lösung mit Kaliumchlorat 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (WITT, *B.* **8**, 820). — Verwendung zur Darstellung von Azofarben: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 200263; *C.* **1908** II, 362; *Frdl.* **9**, 415.

N-Methyl-4-chlor-2-nitro-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit Methylamin in alkoh. Lösung auf 160° (BLANKSMA, *R.* **21**, 273). Durch 14-stdg. Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und roher Salpetersäure) in die eisgekühlte alkoholische Lösung von N-Methyl-4-chlor-anilin (S. 609), neben N-Nitroso-N-methyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin (S. 760) (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2534). Aus N-Nitro-N-methyl-4-chlor-anilin (S. 619) durch Umlagerung in saurem Medium (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1253, 1261). — Orangerote Krystalle oder rotbraune, sehr spitze Pyramiden (aus Alkohol). F: 109—110° (STOE., H.), 108—109° (BA., STI.), 108° (BL.). — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) N-Nitro-N-methyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin (S. 760) (BL.).

N.N-Dimethyl-4-chlor-2-nitro-anilin $C_8H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin in salzsaurer Lösung und $NaNO_2$ unter Kühlung (HEIDLBERG, *B.* **20**, 151; KOCH, *B.* **20**, 2459) oder besser in H_2SO_4-Lösung (PINNOW, *B.* **31**, 2984). — Orangegelbe Nadeln, auch rote Krystalle (aus Alkohol). F: 56° (HE.), 57—57,5° (P., *B.* **31**, 2984). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin mit gelber Farbe (HE.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure $N^1.N^1$-Dimethyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) und 5-Chlor-1-methyl-benzimidazol (Formel: Cl·C₆H₃<N(CH₃)/N>CH) (Syst. No. 3473) (P.).

N-Äthyl-4-chlor-2-nitro-anilin $C_8H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit Äthylamin in alkoh. Lösung auf 160° (BLANKSMA, *R.* **21**, 274). — F: 93°. — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) N-Nitro-N-äthyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin (S. 760).

N-Phenyl-4-chlor-2-nitro-anilin, 4-Chlor-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (ULLMANN, KOGAN, *A.* **332**, 93). — Orangerote bis rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 61°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig und Benzol (U., Ko.). — Durch Einw. von $SnCl_2$ und HCl in Alkohol entsteht 4-Chlor-2-amino-diphenylamin (U., Ko.). Gibt mit 4-Nitroso-

phenol (Chinon-monoxim) (Bd. VII, S. 622) ein Indophenol, das bei der Schwefelschmelze einen chlorhaltigen Schwefelfarbstoff liefert (KALLE & Co., D. R. P. 205391; *Frdl.* **9**, 467; *C.* **1909** I, 604).

Essigsäure-[4-chlor-2-nitro-anilid], 4-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-anilin durch Acetylieren (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 466). Durch Lösen von 4-Chlor-acetanilid (S. 611) in rauchender Salpetersäure (CH., O., EVANS, *B.* **39**, 3062). Neben 4-Chlor-2-nitro-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) bei der Einw. von Acetanhydrid auf salpetersaures 4-Chlor-2-nitro-anilin (HOFF, *A.* **311**, 115). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101° (H.), 102° (CH., O.), 104° (CH., O., E.).

N.N'-Bis-[4-chlor-2 oder 3-nitro-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dichlor-2.2' oder 3.3'-dinitro-carbanilid $C_{13}H_8O_5N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Auflösen von N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-guanidin (S. 615) in Salpetersäure (LOSANITSCH, *Bl.* [2] **32**, 170). — Gelbe Tafeln. F: 208—210°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-nitro-anilid] $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-anilid] mit verd. Salpetersäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *Frdl.* **8**, 107, 108; *C.* **1905** II, 1476). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 110°.

N-Nitro-4-chlor-2-nitro-anilin, 4-Chlor-N.2-dinitro-anilin, 4-Chlor-2-nitro-phenylnitramin, 4-Chlor-2-nitro-diazobenzolsäure $C_6H_4O_4N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

Phosphorsäure-tris-[4-chlor-2 oder 3-nitro-anilid] $C_{18}H_{12}O_7N_6Cl_3P = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_3PO$. *B.* Aus Phosphorsäure-tris-[4-chlor-anilid] (S. 620), gelöst in Eisessig, durch konz. Salpetersäure (OTTO, *B.* **28**, 620). — Gelbe Nadeln. F: 249°.

Dimeres N.N'-Bis-[4-chlor-2 oder 3-nitro-phenyl]-phosphorsäure-amidin, dimeres „Dinitro-oxyphosphazo-p-chlorbenzolchloranilid" $C_{24}H_{16}O_{10}N_8Cl_4P_2 = [O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N{:}PO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2]_2 =$

$O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{PO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2)}{PO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2)}\!>\!N \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus dimerem N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-phosphorsäure-amidin (S. 620) bei vorsichtigem Erwärmen in Eisessig mit konz. Salpetersäure, bis die Flüssigkeit orangerot wird (OTTO, *B.* **28**, 619). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°; löslich nur in heißem Eisessig; verpufft beim Erhitzen über freier Flamme (O.).

5-Chlor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Man nitriert 3-Chlor-acetanilid (S. 604) durch Eintragen in ein gekühltes Gemisch von 1,5 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) und 3 Tln. konz. Schwefelsäure; das Nitrierungsprodukt, das außer 5-Chlor-2-nitro-acetanilid auch 3-Chlor-4-nitro-acetanilid (S. 733) enthält, erhitzt man mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° und trennt die beiden entstandenen Chlor-nitro-aniline durch Destillation mit Wasserdampf, wobei sich 5-Chlor-2-nitro-anilin verflüchtigt, während 3-Chlor-4-nitro-anilin zurückbleibt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 105; Ж. **9**, 108). Durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° (KÖRNER, *G.* **4**, 376; *J.* **1875**, 351). Aus 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol in absol. Alkohol beim Einleiten von Ammoniak (LAUBENHEIMER, *B.* **9**, 1826; vgl. auch OSTROMYSSLENSKI, *J. pr.* [2] **79**, 270). Durch 7-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der 2-Chlor-5-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) mit Schwefelsäure von 55° Bé im Wasserbade (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 206345; *Frdl.* **9**, 125; *C.* **1909** I, 964). — Goldglänzende Nadeln (aus CS_2), gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 124—125° (BEI., KU.; B. A. S. F., D. R. P. 206345), 123,2° (KÖ.). Beginnt bei 112° zu sublimieren (KÖ.). Sehr wenig löslich in CS_2 und Ligroin, leichter in 50%iger Essigsäure, sehr leicht in Alkohol und Äther (BEI., KU.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 202908; *C.* **1908** II, 1660; *Frdl.* **9**, 415.

N-Methyl-5-chlor-2-nitro-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. siedender rauchender Salzsäure auf N-Nitroso-N-methyl-5-chlor-2-nitro-anilin (S. 731) (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532). Aus 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol und Methylamin in Alkohol bei Zimmertemperatur (BLANKSMA, *R.* **21**, 276), zweckmäßig in Gegenwart von Ätznatron (KEHRMANN, MÜLLER, *B.* **34**, 1095; vgl. K., D. R. P. 116631; *Frdl.* **6**, 938; *C.* **1901** I, 154). — Gelbe bis orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107° (ST., H.), 106° (BL.), 104—105°; kaum löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther; ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (K., M.) — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure N^2-Methyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) (K., M.; K.). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) entsteht N-Nitro-N-methyl-3-chlor-2.4.6-trinitro-anilin (BL.).

N-Äthyl-5-chlor-2-nitro-anilin $C_8H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol beim Schütteln mit Äthylamin in alkoh. Lösung (LAUBENHEIMER, *B.* **11**, 1156). Durch Einw. von rauchender Salzsäure auf N-Nitroso-N-äthyl-5-chlor-2-nitro-anilin (s. u.) (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2533). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 83° bis 84° (L.), 75,5—76,5° (ST., H.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Äther (L.).

N-Phenyl-5-chlor-2-nitro-anilin, 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit 3 Mol.-Gew. Anilin, neben 4-Amino-azobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* **9**, 771). Durch Erwärmen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit Anilin in Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, KOGAN, *A.* **332**, 97). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 108,5°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, heißem Äther, CS_2 und Eisessig (L.).

N.N'-Methylen-bis-[5-chlor-2-nitro-anilin], Bis-[5-chlor-2-nitro-anilino]-methan $C_{13}H_{10}O_4N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-anilin und Formaldehydlösung beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 70—80° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212594; *Frdl.* **9**, 441; *C.* **1909** II, 774). — Intensiv gelb. In Wasser unlöslich, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Findet Verwendung zur Darstellung von Farblacken.

Essigsäure-[5-chlor-2-nitro-anilid], 5-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-2-nitro-anilin mit Acetylchlorid auf 120° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 105; Ж. **9**, 108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. In Alkohol ziemlich schwer löslich.

N-Nitroso-N-methyl-5-chlor-2-nitro-anilin, Methyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_3N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch 2-tägiges Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und roher HNO_3) in eine alkoholische Lösung von N-Methyl-3-chlor-anilin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532). — Bräunliche Säulen (aus heißem Alkohol). F: 67,5—68,5°.

N-Nitroso-N-äthyl-5-chlor-2-nitro-anilin, Äthyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_3N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 8-stdg. Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und roher HNO_3) in die eisgekühlte alkoholische Lösung des N-Äthyl-3-chlor-anilins (S. 604) (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2533). — Mattgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 72,5—73,5°.

N-Nitroso-N-phenyl-5-chlor-2-nitro-anilin, 5-Chlor-N-nitroso-2-nitro-diphenylamin, Phenyl-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_8O_3N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Man übergießt 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin mit Eisessig, bis ein dünner Brei entsteht, trägt KNO_2 ein, bis alles gelöst ist, und gießt die gelb gewordene Flüssigkeit in Wasser (LAUBENHEIMER, *B.* **9**, 772). — Gelbe, sechsseitige Blättchen (aus Alkohol), flache Nadeln (aus Benzol). F: 110,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2, Äther, leichter in Benzol.

4-Chlor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben viel 6-Chlor-3-nitro-anilin (S. 732), wenn man 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in absol. Alkohol löst und in die mit konz. Salzsäure versetzte Lösung die zur Reduktion einer NO_2-Gruppe nötige Menge Zinnchlorür-Lösung nach und nach fließen läßt (CLAUS, STIEBEL, *B.* **20**, 1379). Beim Eintröpfeln einer Lösung der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,52) in 10 Tln. Schwefelsäuremonohydrat in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von 1 Tl. 4-Chlor-anilin in 10 Tln. Schwefelsäuremonohydrat (CL., ST., *B.* **20**, 1380; vgl. auch CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3062). Entsteht in geringer Menge neben 2.4-Dichlor-3-nitro-anilin, 2.6-Dichlor-3-nitro-anilin und 2.4.6-Trichlor-3-nitro-anilin beim Chlorieren von 3-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung durch Calciumhypochlorit oberhalb 40°, aber unterhalb 60° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **18** I, 94, 103). Aus äquimolekularen Mengen 3-Nitro-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) in trocknem Chloroform (CH., O., *Soc.* **79**, 466). — Gelbe, abgeflachte Prismen oder dünne Nadeln (aus kochendem Wasser), citronengelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 97,6° (KÖ., CO., *R. A. L.* [5] **18** I, 103), 102,5—103° (CL., ST.), 103° (CH., O., E.), 102° (B. A. S. F., D. R. P. 175396)[1]. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, ziemlich in kochendem Wasser, schwer in kaltem Petroläther (CL., ST.). — Liefert bei der Bromierung in essigsaurer Lösung mit Natriumhypobromit ein Gemisch von 4-Chlor-6-brom-3-nitro-anilin und 4-Chlor-2-brom-3-nitro-anilin (KÖ., CO., *R. A. L.* [5] **17** I, 474). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175396; *C.* **1906** II, 1541; D. R. P. 202908; *C.* **1908** II, 1660. — $C_6H_5O_2N_2Cl + HCl$. Krystalle.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] gibt DE BRUYN (*R.* **38**, 154) den Schmelzpunkt 103° an.

Spaltet mit Wasser HCl ab (CL., ST.). — $2 C_6H_5O_2N_2Cl + 2 HCl + PtCl_4$. Rote Kryställchen. Zersetzt sich gegen 270°, ohne zu schmelzen (CL., ST.).

N.N-Dimethyl-4-chlor-3-nitro-anilin $C_8H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf in konz. Schwefelsäure gelöstes N.N-Dimethyl-4-chloranilin unter starker Kühlung (PINNOW, *B.* **31**, 2984, 2986). — Hochgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 81,5—82,5°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze, mäßig in kalten Alkoholen und Ligroin.

Essigsäure-[4-chlor-3-nitro-anilid], 4-Chlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch längere Einw. von Eisessig auf N-Chlor-3-nitro-acetanilid, neben 3-Nitro-acetanilid und 6-Chlor-3-nitro-acetanilid (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3059). Durch Acetylieren des 4-Chlor-3-nitro-anilins (CH., O., E., *B.* **33**, 3062). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **16** I, 103), 145° (CH., O., E.).

N.N'-Bis-[4-chlor-2 oder 3-nitro-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dichlor-2.2' oder 3.3'-dinitro-carbanilid $C_{13}H_8O_5N_4Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CO$ s. S. 730.

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-3-nitro-anilid] $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-anilin und p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) auf dem Wasserbade (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 135016; *C.* **1902** II, 1166). — F: 142°.

Phosphorsäure-tris-[4-chlor-2 oder 3-nitro-anilid] $C_{18}H_{12}O_7N_6Cl_3P = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_3PO$ s. S. 730.

Dimeres N.N'-Bis-[4-chlor-2 oder 3-nitro-phenyl]-phosphorsäure-amidin $C_{24}H_{14}O_{10}N_8Cl_4P_2 = [O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2]_2 =$
$O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N<^{PO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2)}_{PO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2)}>N \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ s. S. 730.

5-Chlor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-1.3-dinitro-benzol in absol. Alkohol bei Gegenwart von Ammoniak mit H_2S unter Kühlung (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1264). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°.

6-Chlor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* 6-Chlor-3-nitro-anilin entsteht als Hauptprodukt bei der Reduktion einer salzsäurehaltigen absolut-alkoholischen Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit der berechneten Menge Zinnchlorür, neben sehr wenig 4-Chlor-3-nitro-anilin (S. 731) (CLAUS, STIEBEL, *B.* **20**, 1379). Durch Zufügen der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,5), gelöst in überschüssiger Schwefelsäure, zu einer eiskalten Lösung von 2-Chlor-anilin in seinem zehnfachen Gewicht Schwefelsäure (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3062). Man trägt allmählich 10 Tle. 2-Chlor-acetanilid in ein abgekühltes Gemisch von 15 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) und 30 Tln. konz. Schwefelsäure ein und gießt dann auf Schnee; den aus 6-Chlor-3-nitro-acetanilid und wenig 2-Chlor-4-nitroacetanilid bestehenden Niederschlag wäscht man schnell mit Wasser aus und destilliert mit Natronlauge; die überdestillierten Basen trennt man durch Krystallisation aus Ligroin, wobei man zuerst 6-Chlor-3-nitro-anilin erhält; die Mutterlaugen enthalten 2-Chlor-4-nitroanilin (s. u.) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 100; Ж. **9**, 105). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 117—118° (B., K.), 117° (CH., O., E.), 116—117° (CL., ST.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure, schwerer in CS_2 und Ligroin (B., K.).

Essigsäure-[6-chlor-3-nitro-anilid], 6-Chlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-anilin und Acetylchlorid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 101; Ж. **9**, 105). Aus N-Chlor-3-nitro-acetanilid bei 2- bis 3-wöchigem Stehen mit Essigsäure, neben 3-Nitro-acetanilid und 4-Chlor-3-nitro-acetanilid (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3059). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (B., K.).

2-Chlor-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Das Acetylderivat entsteht aus 2-Chlor-acetanilid bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei 0°; es gibt bei der Verseifung 2-Chlor-4-nitro-anilin (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3061; vgl. BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 101; Ж. **9**, 105). Durch Einw. von 2 At.-Gew. Chlor auf 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin in verd. Salzsäure bei 0° nicht übersteigender Temperatur (CASSELLA & Co., D. R. P. 109189; *Frdl.* **5**, 69; *C.* **1900** II, 360) oder bei Siedetemperatur (FLÜRSCHEIM, *Soc.* **93**, 1773). Aus äquimolekularen Mengen 4-Nitro-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) in trocknem Chloroform (CH., O., *Soc.* **79**, 466). Bei 2-tägigem Erhitzen von 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 210° (BEI., KU., *A.* **182**, 108; Ж. **9**, 110). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin-CS_2, Wasser oder 20%iger Essigsäure). F: 108° (MANNINO, DI DONATO, *G.* **36** II, 26), 107° (CH., O., E.), 105° (CA. & Co., D. R. P. 109189; COHN, *C.* **1902** I, 752), 104—105° (BEI., KU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, schwer in

50%iger Essigsäure (BEI., KU.), in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin (COHN). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Chlor-phenylendiamin-(1.4) (COHN). Beim Einleiten von Chlor in die salzsaure Suspension oder Lösung wird 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin (S. 735) gebildet (FL.). — 2-Chlor-4-nitro-anilin findet Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen (CASSELLA & Co., D. R. P. 112281, 114810, 135015; *C.* **1900** II, 698, 1142; **1902** II, 1230; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 180301, 215264; *C.* **1907** I, 1368; **1909** II, 1604; vgl. auch *Schultz, Tab.* 467, 468). — Salzsaures Salz. Vierseitige Täfelchen. Wird durch Wasser zersetzt (COHN).

N-Methyl-2-chlor-4-nitro-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Nitroso-N-methyl-2-chlor-4-nitro-anilin (s. u.) mit rauchender Salzsäure bis zur Lösung (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532). — Schwefelgelbe Nädelchen. F: 116° bis 117°.

Essigsäure-[2-chlor-4-nitro-anilid], 2-Chlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B* Durch Erhitzen von 2-Chlor-4-nitro-anilin mit Acetylchlorid auf 120° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 108; Ж. **9**, 110). Bildung aus 2-Chlor-acetanilid s. bei 2-Chlor-4-nitro-anilin (S. 732). Durch Erhitzen von 5 g 4-Nitro-acetanilid mit 30 ccm Salpetersäure (D: 1,398) und 15 ccm Salzsäure (D: 1,19) oder mit 50 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 15 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 26). Bei längerer Einw. von Eisessig auf das N-Chlor-4-nitro-acetanilid (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3060). — Farblose Nadeln. F: 143° (CH., O., E.), 139—140° (M., DI D.), 139° (BEI., KU.), 138—139° (COHN, *C.* **1902** I, 752). Schwer löslich in Alkohol (BEI., KU.).

Benzoesäure-[2-chlor-4-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (COHN, *C.* **1902** I, 752).

N.2-Dichlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. Hellgelbe, abgeflachte Prismen. F: 106° (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3060).

Benzolsulfonsäure-[2-chlor-4-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Benzolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] (S. 602) mit verd. Salpetersäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415). — Gelbe Nadeln. F: 161°.

p-Toluolsulfonsäure-[2-chlor-4-nitro-anilid] $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt p-Toluolsulfonsäure-[2-chlor-anilid] (S. 602) mit verd. Salpetersäure (A.-G. f. A., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415). — Gelbe Prismen. F: 164°.

N-Nitroso-N-methyl-2-chlor-4-nitro-anilin, Methyl-[2-chlor-4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_3N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und roher Salpetersäure) in die eisgekühlte alkoh. Lösung von N-Methyl-2-chlor-anilin (S. 599) (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532). — Gelbliche Nadeln. F: 94,5—95,5°.

3-Chlor-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-acetanilid durch Nitrieren s. bei 5-Chlor-2-nitro-anilin (S. 730). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 156° bis 157°; leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, fast unlöslich in CS_2 und Ligroin (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 106; Ж. **9**, 109).

Essigsäure-[3-chlor-4-nitro-anilid], 3-Chlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-nitro-anilin und Acetylchlorid (B., K., *A.* **182**, 107; Ж. **9**, 109). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 141—142°. Schwer löslich in Benzol.

3.4-Dichlor-2(?)-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 3.4-Dichlor-acetanilid in Salpetersäure (D: 1,52) entsteht ein Gemisch von 3.4-Dichlor-2(?)-nitro-acetanilid, 4.5-Dichlor-2-nitro-acetanilid und 3.4-Dichlor-2(?).6-dinitro-acetanilid; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und erwärmt zur Abspaltung der Acetylgruppen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 225, 226; Ж. **11**, 334, 335). — Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in 50%iger Essigsäure.

Essigsäure-[3.4-dichlor-2(?)-nitro-anilid], 3.4-Dichlor-2(?)-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Farblose Nadeln. F: 152—153°; leicht löslich in Benzol und Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in Ligroin (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 227; Ж. **11**, 335).

3.5-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Man trägt 3.5-Dichlor-acetanilid in Salpetersäure (D: 1,52) ein und trennt das entstandene Gemisch von 3.5-Dichlor-2-nitro-acetanilid und 3.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid mit CS_2, in dem nur die erste Verbindung löslich ist; die Acetanilide zersetzt man durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure

im Wasserbade (B., K., *A*. **166**, 227; Ж. **11**, 337). — Gelbe Nadeln. F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroin.

Essigsäure-[3.5-dichlor-2-nitro-anilid], 3.5-Dichlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B*. s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Farblose Blättchen. F: 138—139°; leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in 50%iger Essigsäure (B., K., *A*. **166**, 228; Ж. **11**, 337).

3.6-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$. *B*. Aus 3.6-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak bei 150—160° (Körner, *G*. **4**, 351, 353; *J*. **1875**, 352; vgl. Beilstein, Kurbatow, *A*. **196**, 223). Entsteht, wenn man 2.5-Dichlor-acetanilid in kalte Salpetersäure (D: 1,52) einträgt, das entstandene Gemisch von 3.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid und 2.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid durch Auskochen mit Benzol, in dem die erste Verbindung sehr wenig löslich ist, trennt und das schwer lösliche Anilid mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt (Beilstein, Kurbatow, *A*. **166**, 222; Ж. **11**, 332). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 67—68° (Bei., Ku.), 66,4° (Kö.). Leicht sublimierbar (Kö.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (Kö.; Noelting, Kopp, *B*. **38**, 3514). Sehr leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in kaltem Eisessig, kaum löslich in kaltem Ligroin (Bei., Ku.).

Essigsäure-[3.6-dichlor-2-nitro-anilid], 3.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B*. s. im Artikel 3.6-Dichlor-2-nitro-anilin. — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 204—205° (Beilstein, Kurbatow, *A*. **196**, 223; Ж. **11**, 332).

4.5-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$. *B*. Durch Erhitzen von 2.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 200° (Beilstein, Kurbatow, *A*. **196**, 221; Ж. **11**, 331). Aus 4.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol in Alkohol beim Erhitzen mit Ammoniak auf dem Wasserbade (Blanksma, *R*. **21**, 420; Nietzki, Konwaldt, *B*. **67**, 3893). Durch Eintragen von 3.4-Dichlor-acetanilid in Salpetersäure (D: 1,52) erhält man ein Gemisch von 4.5-Dichlor-2-nitro-acetanilid, 3.4-Dichlor-2(?)-nitro-acetanilid und 3.4-Dichlor-2(?).6-dinitro-acetanilid; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol; zur Abspaltung der Acetylgruppe erwärmt man mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Beilstein, Kurbatow, *A*. **196**, 225; Ж. **11**, 334). — Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 176° (Bl.), 175° (Bei., Ku.; N., Ko.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, schwer in 50%iger Essigsäure, noch weniger in CS_2 und Ligroin (Bei., Ku.).

N-Methyl-4.5-dichlor-2-nitro-anilin $C_7H_6O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B*. Aus 4.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol in Alkohol beim Erhitzen mit Methylamin (Blanksma, *R*. **21**, 420). — Orangerote Krystalle. F: 148°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) Methyl-[3.4-dichlor-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin (S. 760).

N-Äthyl-4.5-dichlor-2-nitro-anilin $C_8H_8O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B*. Aus 4.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol in Alkohol beim Erhitzen mit Äthylamin (Blanksma, *R*. **21**, 421). — F: 120°.

Essigsäure-[4.5-dichlor-2-nitro-anilid], 4.5-Dichlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B*. s. im Artikel 4.5-Dichlor-2-nitro-anilin. — Blaßgelbe Nadeln. F: 123—124° (Beilstein, Kurbatow, *A*. **166**, 226; Ж. **11**, 335).

4.6-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$. *B*. Aus 3.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade (Blanksma, *R*. **27**, 47). Beim Eintragen von 2.4-Dichlor-acetanilid in eiskalte Salpetersäure (D: 1,51) erhält man das 4.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid; man verseift es durch Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 150—180° (Witt, *B*. **7**, 1603). Aus 4-Chlor-2-nitro-anilin in salzsaurer Lösung mit Kaliumchlorat (W., *B*. **6**, 820). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Nitro-anilin in konz. Salzsäure (Langer, *A*. **215**, 111). Aus 2.4-Dichlor-phenylnitramin (Syst. No. 2219) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (Orton, Smith, *Soc*. **67**, 397). Bei der Einw. von Chlorkalk auf Benzoldiazoniumchlorid (Zincke, Kuchenbecker, *A*. **330**, 11, 27) oder bei der Einw. von Chlorkalk auf Diazobenzol-p-sulfonsäure (Z., K., *A*. **330**, 7, 17). — Orangegelbe Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 102° (Bl.), 100° (W., *B*. **7**, 1604; Z., K.), 99° (L.). Flüchtig mit Wasserdampf (Z., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (L.), schwer in Wasser (Z., K.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird 3.5-Dichlor-phenylendiamin-(1.2) gebildet (W., *B*. **7**, 1604).

N-Methyl-4.6-dichlor-2-nitro-anilin $C_7H_6O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B*. Aus 3.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und Methylamin in Alkohol (Blanksma, *R*. **27**, 47). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

N-Phenyl-4.6-dichlor-2-nitro-anilin, 4.6-Dichlor-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-1.2-dinitro-benzol und Anilin in Alkohol (BL., *R.* **27**, 47). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 72°.

Essigsäure-[4.6-dichlor-2-nitro-anilid], 4.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-acetanilid durch Eintragen in Salpetersäure (D: 1,51) (WITT, *B.* **7**, 1603). Man behandelt 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin in Eisessig mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (SMITH, ORTON, *Soc.* **63**, 1249). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (W.).

5.6-Dichlor-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3.4-Trichlor-1-nitro-benzol beim 2-tägigen Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 210° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 221). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Schwer löslich in Alkohol und 50%/iger Essigsäure.

2.4-Dichlor-6-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Neben wenig 4-Chlor-3-nitro-anilin, 2.6-Dichlor-3-nitro-anilin und 2.4.6-Trichlor-3-nitro-anilin beim Chlorieren von 3-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung durch Calciumhypochlorid oberhalb 40°, aber unterhalb 60° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **18** I, 94, 103). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 97,5°.

Essigsäure-[2.4-dichlor-6-nitro-anilid], 2.4-Dichlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-3-nitro-anilin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (K., C., *R. A. L.* [5] **16** I, 99). — Prismen. F: 128,9°.

2.6-Dichlor-6-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Neben wenig 4-Chlor-3-nitro-anilin, 2.4-Dichlor-3-nitro-anilin und 2.4.6-Trichlor-3-nitro-anilin beim Chlorieren von 3-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung durch Calciumhypochlorit oberhalb 40°, aber unterhalb 60° (K., C., *R. A. L.* [5] **16** I, 94, 95). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110,8°. Beginnt bei 40° zu sublimieren.

Essigsäure-[2.6-dichlor-3-nitro-anilid], 2.6-Dichlor-6-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-3-nitro-anilin und Essigsäureanhydrid bei der Siedetemperatur (K., C., *R. A. L.* [5] **16** I, 97). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol oder Äther). F: 128,6°.

4.6-Dichlor-6-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$. Tafeln. Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **46**, 410; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 186). F: 108°; D: 1,739 (A.).

2.5-Dichlor-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von 2.5-Dichlor-acetanilid mit kalter Salpetersäure (D: 1,52) erhält man ein Gemisch von 2.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid und 3.6-Dichlor-2-nitro-acetanilid (S. 734), aus dem man durch Auskochen mit Benzol das 2.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid extrahiert; die Benzollösung dampft man ein und zersetzt das ausgeschiedene Acetylderivat durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 180° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 224; Ж. **11**, 333). Wenn man 10 g 2.5-Dichlor-acetanilid bei 45° in 40 g H_2SO_4 von 66° Bé löst und allmählich 20 ccm Nitriersäure (200 g HNO_3 in 1000 g H_2SO_4) zusetzt, so erhält man nur 2.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3514). — Gelbe Nadeln (aus 50%/iger Essigsäure). F: 153°; sehr leicht löslich in Alkohol und CS_2, ziemlich schwer in 50%/iger Essigsäure, fast unlöslich in Ligroin (B., KU.). — Gibt bei der Reduktion 2.5-Dichlor-phenylendiamin-(1.4) (N., KOPP).

Essigsäure-[2.5-dichlor-4-nitro-anilid], 2.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 2.5-Dichlor-4-nitro-anilin. — Gelbe Nadeln. F: 145—146° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 224; Ж. **11**, 333; NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3514). Schwer löslich in 50%/iger Essigsäure, leichter in Alkohol und Benzol (B., KU.).

2.6-Dichlor-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Wurde nicht ganz rein erhalten beim Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von 4-Nitro-anilin in Salzsäure (KÖRNER, *G.* **4**, 376; *J.* **1875**, 323). Beim Einleiten von Chlor in die mit Eis gekühlte Lösung von 4-Nitro-anilin in 3 Tln. Eisessig und 6 Tln. konz. Salzsäure unter ständigem Umrühren (FLÜRSCHEIM, *Soc.* **63**, 1774). Aus 4-Nitro-anilin in konz. Salzsäure beim Versetzen mit konz. Kaliumchlorat-Lösung (WITT, *B.* **8**, 144; WITT, TÖCHE-MITTLER, *B.* **66**, 4391). Aus 2-Chlor-4-nitro-anilin beim Einleiten von Chlor in die Suspension in verd. Salzsäure (FL.). Aus äquimolekularen Mengen 2-Chlor-4-nitro-anilin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in trocknem Chloroform (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **76**, 467). Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-4-brom-anilin (vgl. REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1543) mit Salpetersäure in Eisessig im Wasserbade (ORTON, *Soc.* **81**, 494). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure-Alkohol-Gemisch). F: 188° (W., *B.* **6**, 144), 189° (COHEN, BENNET, CROSLAND, *Soc.* **67**, 324). Unlöslich in siedender

Salzsäure (FL.) — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man 2.6-Dichlor-phenylendiamin-(1.4) (W., *B.* **6**, 145). Diazotierung durch konz. Salpetersäure und Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_7$: W., *B.* **42**, 2957. 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin gibt mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) bei —15° bis —20° 2.6-Dichlor-4-nitro-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (W., *B.* **42**, 2958).

Essigsäure-[2.6-dichlor-4-nitro-anilid], 2.6-Dichlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin mit Acetylchlorid am Rückflußkühler (WITT, *B.* **8**, 144). Aus 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin in Eisessig mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 (SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1249). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **67**, 473; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 239). F: 210° (W.), 210—211° (ORTON, *Soc.* **81**, 494), 214—215°; D^{20}: 1,605 (FELS).

N.N-Diacetyl-2.6-dichlor-4-nitro-anilin, N-[2.6-Dichlor-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1250) oder durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (CHATTAWAY, O., *B.* **33**, 2399). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°; leicht löslich, außer in kaltem Alkohol (CH., O.).

N.2.6-Trichlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. Hellgelbe, vierseitige Prismen (aus Chloroform-Petroläther). F: 103° (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3061).

3.5-Dichlor-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Nitrieren von 3.5-Dichlor-acetanilid, neben 3.5-Dichlor-2-nitro-acetanilid; man trennt das Gemenge durch CS_2, worin sich nur 3.5-Dichlor-2-nitro-acetanilid löst, und verseift durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 227; Ж. **11**, 336). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in 50%iger Essigsäure, fast unlöslich in Ligroin und CS_2.

Essigsäure-[3.5-dichlor-4-nitro-anilid], 3.5-Dichlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3.5-Dichlor-4-nitro-anilin. — Gelbliche Nadeln. F: 222°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, fast unlöslich in CS_2 (B., K., *A.* **196**, 228; Ж. **11**, 33).

3.4.6-Trichlor-2-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Nitrieren von 2.4.5-Trichlor-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,52) erhält man das 3.4.6-Trichlor-2-nitro-acetanilid (s. u.); man verseift es durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,12) im Druckrohr auf 100° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 235; Ж. **11**, 342). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

Ameisensäure-[3.4.6-trichlor-2-nitro-anilid], 3.4.6-Trichlor-2-nitro-formanilid $C_7H_3O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — 2.4.5-Trichlor-formanilid (F: 172—173°) durch Nitrieren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 178299; *C.* **1907** I, 197). — F: 164°.

Ameisensäure-[N-methyl-3.4.6-trichlor-2-nitro-anilid], N-Methyl-3.4.6-trichlor-2-nitro-formanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$. F: 124—125° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 178299; *C.* **1907** I, 197).

Essigsäure-[3.4.6-trichlor-2-nitro-anilid], 3.4.6-Trichlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3.4.6-Trichlor-2-nitro-anilin. — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 178299; *C.* **1907** I, 197), 193°; fast unlöslich in Ligroin und CS_2, schwer löslich in 50%iger Essigsäure, leichter in kochendem Benzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **196**, 235; Ж. **11**, 342). — Beim Erhitzen mit Eisen, wäßr. Essigsäure und Xylol entstehen N¹-Acetyl-3.4.6-trichlor-phenylendiamin-(1.2) (Syst. No. 1755) und 4.5.7-Trichlor-2-methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474) (B. A. S. F.).

Essigsäure-[N-äthyl-3.4.6-trichlor-2-nitro-anilid], N-Äthyl-3.4.6-trichlor-2-nitro-acetanilid $C_{10}H_9O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 87—89°; durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Eisessig erhält man 1-Äthyl-4.5.7-trichlor-2-methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 178299; *C.* **1907** I, 197).

2.4.6-Trichlor-3-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Nitro-anilin in konz. Salzsäure (LANGER, *A.* **215**, 109). Neben 2.4-Dichlor-3-nitro-anilin und 2.6-Dichlor-3-nitro-anilin und wenig 4-Chlor-3-nitro-anilin beim Chlorieren von 3-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung durch Calciumhypochlorit oberhalb 40° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **16** I, 94, 98). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 102,5° (K., C.).

Essigsäure-[2.4.6-trichlor-3-nitro-anilid], 2.4.6-Trichlor-6-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 2.4.6-Trichlor-3-nitro-anilin (K., C., *R. A. L.* [5] **16** I, 97). — Prismen (aus Alkohol). F: 194—195°.

N.N-Diacetyl-2.4.6-trichlor-3-nitro-anilin, N-[2.4.6-Trichlor-3-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_7O_4N_2Cl_3 = O_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-3-nitro-acetanilid (s. o.) durch überschüssiges Acetanhydrid beim Erhitzen (K., C., *R. A. L.* [5] **16** I, 99). — Fast farblose Prismen. F: 128,5°.

Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-nitro-anilid], 3.4.5.6-Tetrachlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_4O_3N_2Cl_4 = O_2N \cdot C_6Cl_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 201—202° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 178299; *C.* **1907** I, 197).

4-Brom-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Brom-anilin in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) (HÜBNER, *A.* **209**, 358). Aus Benzoesäure-[2-nitro-anilid] durch Bromieren und Verseifung des Reaktionsproduktes (HÜBNER, JOHNSON, *B.* **10**, 1710). Bei der Umlagerung von 4-Brom-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) (BAMBERGER, STIEGELMANN, *B.* **30**, 1260). Durch Erwärmen des N-Brom-2-nitro-acetanilids (S. 696) mit angesäuertem Wasser (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3059). Beim Erhitzen von 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 200—210° (V. MEYER, WURSTER, *B.* **5**, 633; *A.* **171**, 59; KÖRNER, *G.* **4**, 378; *J.* **1875**, 347). Aus 6-Chlor-3-brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 249) und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 160° (KÖRNER, *G.* **4**, 360; *J.* **1875**, 328). — Orangegelbe Nadeln (aus kochendem Wasser). F: 110° (H.), 111,4° (K.), 111—112° (B., ST.), 112° (REMMERS, *B.* 7, 347), 112—113° (H., J.). Sublimierbar; mit Wasserdampf flüchtig (V. M., W.). Bei 20° löst sich 1 Tl. in 7171 Tln. Wasser und bei 21° in 9,6 Tln. Alkohol (H.).

N-Methyl-4-brom-2-nitro-anilin $C_7H_7O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Isomerisation von N-Nitro-N-methyl-4-brom-anilin (S. 650) (BAMBERGER, STIEGELMANN, *B.* **30**, 1260). Durch Bromieren von N-Methyl-2-nitro-anilin oder durch Erwärmen von 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol mit Methylamin (BLANKSMA, *R.* **21**, 272). — Orangerote Krystalle. F: 101—102° (BL.), 100—101° (BA., ST.). — Liefert beim Bromieren N-Methyl-4.6-dibrom-2-nitro-anilin, beim Nitrieren N-Nitro-N-methyl-4-brom-2.6-dinitro-anilin (BL.).

N-Äthyl-4-brom-2-nitro-anilin $C_8H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol und Äthylamin (BLANKSMA, *R.* **21**, 273). — Orangerote Krystalle. F: 91°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-brom-2-nitro-anilin] $C_{14}H_9O_4N_4Cl_3Br_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-anilin beim Kochen mit viel überschüssigem Chloral in Toluol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 941). — Citronengelbe Nädelchen (aus Toluol). F: 190—191°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, ziemlich leicht löslich in verd. Alkohol, Äther, CCl_4.

Essigsäure-[4-brom-2-nitro-anilid], 4-Brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Brom-acetanilid mit kalter Salpetersäure (D: 1,52) (HÜBNER, *A.* **209**, 356). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 104° (H.), 102° (REMMERS, *B.* 7, 347).

Benzoesäure-[4-brom-2-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[4-brom-anilid] und rauchender Salpetersäure (HÜBNER, MEINECKE, *B.* **6**, 564). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4-Brom-2-nitro-anilin. — Gelbe Blättchen. F: 137—138° (H., M.), 137° (HÜBNER, JOHNSON, *B.* **10**, 1710). — Gibt beim Behandeln mit Sn und HCl 5-Brom-2-phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) (H., M.; H., J.).

Oxalsäure-bis-[4-brom-2-nitro-anilid], N.N'-Bis-[4-brom-2-nitro-phenyl]-oxamid, 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-oxanilid $C_{14}H_8O_6N_4Br_2 = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 5 g 4.4'-Dibrom-oxanilid (S. 644) mit 150 ccm Salpetersäure (D: 1,4) (MIXTER, WILLCOX, *Am.* **9**, 361). — F: 285—288°. Unlöslich in kochendem Alkohol und Benzol, löslich in heißem Anilin.

5-Brom-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-1-nitro-benzol und alkoh. Ammoniak bei 160° (KÖRNER, *G.* **4**, 363; *J.* **1875**, 348), bei 220° (WURSTER, *B.* **6**, 1544). Aus 4-Brom-1.2-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (BLANKSMA, *R.* **21**, 413), oberhalb 180° (KÖRNER, *G.* **4**, 350; *J.* **1875**, 333). — Rotgelbe Nadeln. F: 151,4° (K., *G.* **4**, 363; *J.* **1875**, 349), 149—150° (W.). — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig 4.5-Dibrom-2-nitro-anilin (BL.), mit 2 Mol.-Gew. Brom 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anilin (S. 744) (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 54; vgl. BL.). Bei

längerem Stehen mit Salpetersäure (D: 1,38) wird eine bei 81,4° schmelzende Verbindung gebildet (K., *G.* **4**, 364; *J.* **1875**, 349).

N-Methyl-5-brom-2-nitro-anilin $C_7H_7O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1.2-dinitro-benzol und 2 Mol.-Gew. Methylamin in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (BLANKSMA, *R.* **21**, 277, 414). — Orangerote Krystalle. F: 115°.

N-Äthyl-5-brom-2-nitro-anilin $C_8H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-1.2-dinitro-benzol und 2 Mol.-Gew. Äthylamin (BLANKSMA, *R.* **21**, 277). — F: 90°.

N-Phenyl-5-brom-2-nitro-anilin, 5-Brom-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. 4-Brom-1.2-dinitro-benzol (JACOBSON, GROSSE, *A.* **303**, 323; BLANKSMA, *R.* **21**, 277). — Rotbraune Stäbchen (aus Alkohol). F: 116° (J., G.; BL.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (J., G.).

Essigsäure-[5-brom-2-nitro-anilid], 5-Brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch vorsichtiges Nitrieren von 3-Brom-acetanilid, neben 3-Brom-4-nitro-acetanilid (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] **43**, 200). — Nadeln. F: 139°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

6-Brom-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. *B.* Durch 3-tägiges Erhitzen von 2.3-Dibrom-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 180° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15**, I, 527). Durch 7-stdg. Erhitzen von 6-Brom-2-nitro-anisol (Bd. VI, S. 244) mit alkoh. Ammoniak auf 120° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 686). Man behandelt das Bariumsalz der 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) in verdünnter wäßriger Lösung mit Brom in Kaliumbromid-Lösung, wobei 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin und das Bariumsalz der 5-Brom-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) entstehen; aus der freien Sulfonsäure erhält man mit Schwefelsäure (60° Bé) bei 160° 6-Brom-2-nitro-anilin (K., C., *R. A. L.* [5] **15** I, 528). — *Darst.* Man trägt 20 g 2-Nitro-anilin in 20 ccm konz. Schwefelsäure ein, fügt 55 ccm rauchende Schwefelsäure von 22% Anhydridgehalt hinzu, erhitzt langsam auf 160°, gießt die erkaltete Masse in 1 l Wasser, läßt 1 Mol.-Gew. Brom in der 10-fachen Menge Eisessig einfließen, filtriert, dampft im Vakuum auf dem Wasserbad ein, erhitzt weiter auf 150°, destilliert mit Wasserdampf und wiederholt das Eindampfen und Erhitzen im Vakuum auf 150° und die Destillation mit Wasserdampf noch dreimal (HOLLEMAN, *R.* **27**, 154). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (ALTINI, *Z. Kr.* **46**, 409; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 183). F: 73,4° (K., C.), 73—74° (M., S.), 74° (H.). D: 1,988 (A.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich löslich in Alkohol (K., C.).

4-Brom-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. 4-Brom-anilin in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 266). Aus 3-Nitro-anilin beim Bromieren mit NaOBr in konz. Essigsäure unter Eiskühlung, neben 6-Brom-3-nitro-anilin (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 466) sowie mit Brom in Chloroform, neben 4.6-Dibrom-3-nitro-anilin und dem Hauptprodukt 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin (K., CON., *R. A. L.* [5] **17** I, 465). Aus dem Additionsprodukt von 3-Nitro-acetanilid und 2 Br (S. 704) erhält man durch Erhitzen mit Wasser 4-Brom-3-nitro-acetanilid (s. u.); man verseift es durch Aufkochen mit Alkohol und konz. Salzsäure (WHEELER, *Am.* **17**, 616; vgl. dazu BLANKSMA, *R.* **28**, 100). — Platte Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (N., COL.), 132° (K., CON.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig (N., COL.). — Beim Zufügen von NaOBr-Lösung, hergestellt aus 2 At.-Gew. Brom mit Natronlauge, zu der Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-3-nitro-anilin in Eisessig unterhalb 0° entstehen 4.6-Dibrom-3-nitro-anilin und 2.4-Dibrom-3-nitro-anilin (K., CON.). Mit überschüssigem Brom in Eisessig liefert 4-Brom-3-nitro-anilin 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin (N., COL.). — $C_6H_5O_2N_2Br + HCl$. Nadeln (WH.). — $2C_6H_5O_2N_2Br + H_2SO_4$. Nadeln (WH.).

N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin $C_8H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin und Methyl-[4-brom-phenyl]-nitrosamin, aus salzsaurem N.N-Dimethyl-4-brom-anilin und $NaNO_2$ (KOCH, *B.* **20**, 2460; vgl. WURSTER, SCHEIBE, *B.* **12**, 1816). — Rote Krystalle (aus Essigester und Ligroin). F: 72° (K.).

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-brom-3-nitro-anilin] $C_{14}H_9O_4N_4Cl_3Br_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und 4-Brom-3-nitro-anilin in siedendem Benzol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 941). — Gelbe Nädelchen. F: 147—148°. — Geht bei Einw. von Brom in Eisessig in 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin über.

Essigsäure-[4-brom-3-nitro-anilid], 4-Brom-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-anilin mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (BLANKSMA, *R.* **28**, 100). Durch Bromieren von 3-Nitro-anilin mit NaOBr in konz. Essigsäure und Kochen des Produktes mit Essigsäureanhydrid erhält man 4-Brom-3-nitro-acetanilid und 6-Brom-3-nitro-acetanilid; man trennt sie durch fraktionierte

Krystallisation aus Alkohol (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] **17** I, 467). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4-Brom-3-nitro-anilin (S. 738). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Wasser oder aus Alkohol). F: 143° (Wheeler, *Am.* **17**, 616), 145° (B.), 146° (K., C.). — Gibt bei der Nitrierung mit HNO_3 + H_2SO_4 4-Brom-2.5-dinitro-acetanilid und 4-Brom-2.3-dinitro-acetanilid (B.). — $2C_8H_7O_3N_2Br + HBr$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine eisessigsaure Lösung von 4-Brom-3-nitro-acetanilid (Wh.). Krystalle. Verliert schon an der Luft Bromwasserstoff. — $C_8H_7O_3N_2Br + HBr$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 4-Brom-3-nitro-acetanilid in Eisessig + Essigester (Wh.). Nadeln. Verliert schon an der Luft Bromwasserstoff.

[d-Camphersäure]-*a*-[4-brom-3-nitro-anilid], N-[4-Brom-3-nitro-phenyl]-*a*-campheramidsäure $C_{16}H_{19}O_5N_2Br = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2) \end{array}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Man trägt 10 g N-[4-Brom-phenyl]-*a*-campheramidsäure (S. 645) in kleinen Teilen in das Gemisch von 30 ccm Salpetersäure (D: 1,5) und 24 ccm Eisessig ein (Wootton, *Soc.* **91**, 1896). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 204—206°. Schwer löslich in Alkohol. $[a]_D$: —48,4° (0,2996 g in 20 ccm absol. Alkohol). — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Camphersäure und 4-Brom-3-nitro-anilin. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

6-Brom-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von 3-Nitro-anilin neben 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin (Wheeler, *Am.* **17**, 699). Beim Bromieren von 3-Nitro-anilin in konz. Essigsäure mit wäßr. NaOBr unter Kühlung, neben 4-Brom-3-nitro-anilin: man verwandelt in die entsprechenden Acetylderivate, trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und verseift das 6-Brom-3-nitro-acetanilid mit konz. Schwefelsäure bei 120° (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] **17** I, 467). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140° (W.), 141° (K., C.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol, schwer in Ligroin; schmeckt sehr süß (Wh.). — Liefert bei der Bromierung in essigsaurer Lösung mit NaOBr unter guter Kühlung 4.6-Dibrom-3-nitro-anilin (K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 478). — $C_6H_5O_2N_2Br + HCl$. Schuppen. Schmilzt bei ca. 200° unter Zersetzung (W.). — $2C_6H_5O_2N_2Br + H_2SO_4$. Tafeln (W.).

Essigsäure-[6-brom-3-nitro-anilid], 6-Brom-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-anilin mit Acetylchlorid und Natriumacetat in Eisessig (Wheeler, *Am.* **17**, 701) oder mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (Blanksma, *R.* **28**, 102). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Artini, *Z. Kr.* **48**, 409; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 236). F: 180° (Wh.; Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] **17** I, 467), 183° (B.). D: 1,831 (K., C.). — Gibt bei Nitrierung mit HNO_3 + H_2SO_4 6-Brom-3.4-dinitro-acetanilid (B.).

2-Brom-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Brom-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,54) und Verseifen des Produktes mit Kalilauge (Körner, *G.* **4**, 372; *J.* **1875**, 350). Aus 3.4-Dibrom-1-nitro-benzol und konzentriertem alkoholischem Ammoniak bei 190° (K., *G.* **4**, 370; *J.* **1875**, 350). Durch Bromieren von Benzoesäure-[4-nitro-anilid] und Verseifen des entstandenen Benzoesäure-[2-brom-4-nitro-anilids] mit Kalilauge (Hübner, Johnson, *B.* **10**, 1709). — Gelbe Nadeln. F: 104,5° (K.; H., J.), 104° (F. Schiff, *M.* **11**, 333).

N-Methyl-2-brom-4-nitro-anilin $C_7H_7O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-4-nitro-anilin und Brom in Eisessig (Blanksma, *R.* **21**, 270). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 118°. — Reagiert mit Brom unter Bildung von N-Methyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin, mit HNO_3 unter Bildung von Methyl-[6-brom-2.4-dinitro-phenyl]-nitramin.

Essigsäure-[2-brom-4-nitro-anilid], 2-Brom-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Eisessig auf N-Brom-4-nitro-acetanilid (S. 726) (Chattaway, Orton, Evans, *B.* **33**, 3061). Durch Erhitzen von in Eisessig gelöstem 2-Brom-4-nitro-anilin mit Acetylchlorid und Eisessig auf 130° (Ch., O., *B.* **33**, 2398). — Gelbe vierseitige Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 129°.

Benzoesäure-[2-brom-4-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Bromieren von Benzoesäure-[4-nitro-anilid] (Hübner, Johnson, *B.* **10**, 1709). — Nadeln. F: 160°.

N.2-Dibrom-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgelbe Prismen. Schmilzt bei 151° unter Zersetzung (Chattaway, Orton, Evans, *B.* **33**, 3061).

3-Brom-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$. *B.* Das Acetylderivat entsteht neben 5-Brom-2-nitro-acetanilid beim Nitrieren von 3-Brom-acetanilid; man destilliert mit Wasserdampf, wobei nur 5-Brom-2-nitro-acetanilid übergeht, und verseift das

3-Brom-4-nitro-acetanilid mit Schwefelsäure (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] **43**, 201). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Unlöslich in $CHCl_3$, Petroläther und Benzol. — Wird durch 2 Mol.-Gew. Brom in 2.3.6-Tribrom-4-nitro-anilin (S. 745) verwandelt (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 54).

Essigsäure-[3-brom-4-nitro-anilid], 3-Brom-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3-Brom-4-nitro-anilin. — Nadeln. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] **43**, 201).

5-Chlor-4-brom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH_2$. *B.* Das Acetylderivat entsteht aus 3-Chlor-4-brom-acetanilid durch Nitrierung; man verseift es durch Kochen mit Alkohol + konz. Salzsäure (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 273). — Gelbe nadelförmige Prismen. F: 202—203°.

Essigsäure-[5-chlor-4-brom-2-nitro-anilid], 5-Chlor-4-brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 5-Chlor-4-brom-2-nitro-anilin. — Farblose Prismen oder Tafeln. F: 129—130° (WH., V., *Am.* **22**, 273).

6-Chlor-4-brom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH_2$. *B.* Das Acetylderivat entsteht aus 2-Chlor-4-brom-acetanilid durch Nitrierung; man verseift es mit Natronlauge (ORTON, *Soc.* **61**, 497). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

Essigsäure-[6-chlor-4-brom-2-nitro-anilid], 6-Chlor-4-brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 6-Chlor-4-brom-2-nitro-anilin. — Weiße Prismen. F: 194° (O., *Soc.* **61**, 498).

N.6-Dichlor-4-brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_2Br = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-4-brom-2-nitro-acetanilid und Chlorkalk (O., *Soc.* **61**, 498). — Hellgelbe Prismen. F: 56—57°. Leicht löslich in Petroläther.

4-Chlor-6-brom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH_2$. *B.* Beim Bromieren von 4-Chlor-2-nitro-anilin (KÖRNER, *G.* **4**, 374; *J.* **1875**, 352). Das Acetylderivat entsteht aus 4-Chlor-2-brom-acetanilid durch Nitrierung; man verseift es mit Natronlauge (ORTON, *Soc.* **61**, 498). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106,4° (K.), 114—115° (O.).

Essigsäure-[4-chlor-6-brom-2-nitro-anilid], 4-Chlor-6-brom-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 4-Chlor-6-brom-2-nitro-anilin. — Farblose Nadeln oder flache Prismen (aus Alkohol). F: 207° (O., *Soc.* **61**, 498).

4-Chlor-2-brom-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH_2$. *B.* Neben 4-Chlor-6-brom-3-nitro-anilin bei der Bromierung von 4-Chlor-3-nitro-anilin in essigsaurer Lösung mit NaOBr; man verwandelt in die Acetylderivate, trennt diese durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und verseift durch konz. Schwefelsäure bei 120° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 477). — F: 99—100°.

Essigsäure-[4-chlor-2-brom-3-nitro-anilid], 4-Chlor-2-brom-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 4-Chlor-2-brom-3-nitro-anilin. — Farblose Blättchen bezw. aus konz. Lösungen gelbliche Prismen. F: 136—137° (K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 477).

6-Chlor-4-brom-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH_2$. Tafeln. Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **46**, 410; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 187). F: 111°; D: 2,052 (A.).

4-Chlor-6-brom-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH_2$. *B.* Neben 4-Chlor-2-brom-3-nitro-anilin bei der Bromierung von 4-Chlor-3-nitro-anilin in essigsaurer Lösung mit NaOBr; man verwandelt in die Acetylderivate und trennt diese durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol; man verseift das Acetylderivat mit konz. Schwefelsäure bei 120° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 475). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **46**, 411; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 187). Rötet sich bei 97°, schmilzt bei 108° (K., C.), bei 108,4° (A.). D: 2,047 (A.).

Essigsäure-[4-chlor-6-brom-3-nitro-anilid], 4-Chlor-6-brom-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-acetanilid beim Nitrieren in schwefelsaurer Lösung (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 475). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4-Chlor-6-brom-3-nitro-anilin. — Nadeln. F: 147,4°.

6-Chlor-2-brom-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-anilin durch Chlorierung (ORTON, *Soc.* **81**, 496). Beim Erhitzen von 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin mit Salpetersäure in Eisessig im Wasserbade (O., *Soc.* **81**, 494). — Gelbe prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Essigsäure-[6-chlor-2-brom-4-nitro-anilid], 6-Chlor-2-brom-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-4-nitro-anilin und Acetylchlorid durch Erwärmen in Eisessig (O., *Soc.* **61**, 497). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 221—222°.

N.N-Diacetyl-6-chlor-2-brom-4-nitro-anilin, N-[6-Chlor-2-brom-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-4-nitro-anilin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (O., *Soc.* **61**, 497). — Vierseitige weiße Prismen (aus Petroläther). F: 133—133,5°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N.6-Dichlor-2-brom-4-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Cl_2Br = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-4-nitro-acetanilid und Chlorkalk in Eisessig (O., *Soc.* **61**, 497). — Weiße Prismen. F: 84—85°.

3.5-Dibrom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Acetylderivat entsteht neben 3.5-Dibrom-4-nitro-acetanilid beim Nitrieren von 3.5-Dibrom-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,5) (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 217; HOLLEMAN, *R.* **25**, 196); man trennt durch Behandlung mit Benzol, in dem 3.5-Dibrom-4-nitro-acetanilid wenig, 3.5-Dibrom-2-nitro-acetanilid reichlich löslich ist, und verseift die Acetylverbindung mit konz. Schwefelsäure (H.). — F: 100° (H.).

Essigsäure-[3.5-dibrom-2-nitro-anilid], 3.5-Dibrom-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3.5-Dibrom-2-nitro-anilin. — Sublimiert in Nadeln (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 218). F: 185° (HOLLEMAN, *R.* **25**, 197), 163° (C., W.).

3.6-Dibrom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 267) und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (AUSTEN, *B.* **9**, 622). — Rote Nadeln. F: 75°.

4.5-Dibrom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von 3.4-Dibrom-acetanilid und Verseifen des Produktes (F. SCHIFF, *M.* **11**, 341). Durch Bromieren von 5-Brom-2-nitro-anilin in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **21**, 414). Durch 2-stdg. Erhitzen von 4.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 267) mit alkoh. Ammoniak auf 110—120° (F. SCH.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204° (B.), 204—205°; sublimierbar; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (F. SCH.). — Liefert bei der Bromierung 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anilin (B.).

N-Methyl-4.5-dibrom-2-nitro-anilin $C_7H_6O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von N-Methyl-5-brom-2-nitro-anilin (S. 738) in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **21**, 414). — Orangerote Krystalle. F: 165°. — Liefert bei der Nitrierung Methyl-[3.4-dibrom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin (S. 762).

N-Äthyl-4.5-dibrom-2-nitro-anilin $C_8H_8O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromierung von N-Äthyl-5-brom-2-nitro-anilin (S. 738) in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **21**, 416). — Gelbe Krystalle. F: 128°.

4.6-Dibrom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Bromieren von 2-Nitro-anilin (KÖRNER, *G.* **4**, 348; *J.* **1875**, 347). Durch Nitrieren von 2.4-Dibrom-acetanilid und Zerlegen des entstandenen 4.6-Dibrom-2-nitro-acetanilids durch Ammoniak bei 150° (REMMERS, *B.* **7**, 348, 349). Aus 2.6-Dibrom-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) in verd. Alkohol oder in Essigsäure mittels HCl oder H_2SO_4, neben 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin (ORTON, PEARSON, *Soc.* **93**, 729). Aus 2.4.6-Tribrom-diazobenzolsäure in wäßriger, verdünnter alkoholischer oder essigsaurer Lösung mittels HCl oder H_2SO_4, neben 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin (O., P.). Aus 4.6-Dibrom-2-nitro-anisol (Bd. VI, S. 246) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 170° (K., *G.* **4**, 348, 392; *J.* **1875**, 337). Aus 2.3.5-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 140° (K., *G.* **4**, 348, 418; *J.* **1875**, 347). Aus 3.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (BLANKSMA, *R.* **27**, 43). — *Darst.* Durch Bromieren von 2-Nitro-anilin in Eisessig (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 149). — Gelbe Krystalle. F: 127° (B.), 127,3° (K.). — Kann sowohl in reinem Schwefelsäurehydrat, als auch in konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (unter Rühren) diazotiert werden (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 58).

N-Methyl-4.6-dibrom-2-nitro-anilin $C_7H_6O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von N-Methyl-4-brom-2-nitro-anilin (BLANKSMA, *R.* **21**, 272). Aus 3.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol mit Methylamin in alkoh. Lösung (B., *R.* **27**, 44). — F: 100°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) Methyl-[4.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-nitramin (B., *R.* **21**, 273).

N-Phenyl-4.6-dibrom-2-nitro-anilin, 4.6-Dibrom-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol mit Anilin in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **27**, 45). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

Essigsäure-[4.6-dibrom-2-nitro-anilid], 4.6-Dibrom-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 2.4-Dibrom-acetanilid (REMMERS, *B.* **7**, 348). Aus 2.4-Dibrom-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure, neben 4.6-Dibrom-3-nitro-acetanilid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 471). — Gelbe Nadeln. F: 209° (R.; K., C.). Leicht löslich in Alkalien (R.). — Wird durch $SnCl_2 + HCl$ zu Dibrom-methyl-oxbenzimidazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4491) reduziert (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 940). Die Verseifung zu 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin gelingt glatt beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° (R.).

Br· N→O C·CH$_3$ NH Br

N.N-Diacetyl-4.6-dibrom-2-nitro-anilin, N-[4.6-Dibrom-2-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (ORTON, *Soc.* **81**, 499). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 96—97°.

Benzoesäure-[4.6(?)-dibrom-2-nitro-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Bromieren von Benzoesäure-[2-nitro-anilid] (HÜBNER, JOHNSON, *B.* **10**, 1710). — Gelbe Nadeln. F: 194—195°.

4.6-Dibrom-2-nitro-carbanilsäure-methylester $C_8H_6O_4N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 2.4-Dibrom-carbanilsäure-methylester (S. 657) in Salpetersäure (D: 1,45) (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **34**, 425). — Prismen (aus Alkohol). F: 152°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin.

N-Nitro-4.6-dibrom-2-nitro-anilin, 4.6-Dibrom-N.2-dinitro-anilin, 4.6-Dibrom-2-nitro-phenylnitramin, 4.6-Dibrom-2-nitro-diazobenzolsäure $C_6H_3O_4N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-4.6-dibrom-2-nitro-anilin, Methyl-[4.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_4N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-4.6-dibrom-2-nitro-anilin mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **21**, 273). — F: 90°.

5.6-Dibrom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von 2.3-Dibrom-acetanilid und Verseifen des Produktes (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15** II, 583). Aus 2.3.4-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) mit alkoh. Ammoniak bei 145° (K., C., *R. A. L.* [5] **15** II, 583). Aus 3.4-Dibrom-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 267) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° (K., C., *R. A. L.* [5] **15** II, 583; **16** I, 846). — Dichroitische gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. — Mit Brom in Eisessig entsteht 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anilin (K., C., *R. A. L.* [5] **15** II, 583).

2.4-Dibrom-6-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-anilin in Eisessig mit NaOBr bei 0°, neben 4.6-Dibrom-3-nitro-anilin; man kocht das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid, trennt die beiden Acetylderivate durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und verseift sie durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° (K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 469, 471). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Essigsäure-[2.4-dibrom-3-nitro-anilid], 2.4-Dibrom-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 2.4-Dibrom-3-nitro-anilin. — Benzolhaltige Nadeln (aus siedendem Benzol), die an der Luft verwittern; Prismen (aus Alkohol). F: 150° (K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 471).

4.6-Dibrom-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 470. — *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-anilin s. im Artikel 2.4-Dibrom-3-nitro-anilin. Entsteht ferner bei der Bromierung des 6-Brom-3-nitro-anilins (S. 739) (K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 478). Als Nebenprodukt in sehr geringer Menge bei der Darstellung von 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin aus 3-Nitro-anilin und Brom in Chloroform bezw. NaOBr-Lösung in Eisessig (K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 466). — Hellgelbe Blättchen bezw. dichroitische Prismen. Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **46**, 411; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 188). Rötet sich bei 97—98° und schmilzt bei 114,2°; D: 2,349 (K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 469).

Essigsäure-[4.6-dibrom-3-nitro-anilid], 4.6-Dibrom-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-acetanilid in schwefelsaurer Lösung durch HNO_3, neben 4.6-Dibrom-2-nitro-acetanilid (K., C., *R. A. L.* [5] **17** I, 468). Eine weitere Bildung s. o. im Artikel 2.4-Dibrom-3-nitro-anilin. — Grünliche Nadeln. F: 172°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.5-Dibrom-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-1.4-dinitro-benzol (Bd. V, S. 268) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° (JACKSON, CALHANE, *Am.* **26**, 462). — Bräunlichgelbe Prismen. F: 174—175°. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Benzol. — Die Lösung in Benzol gibt bei Behandlung mit HCl ein in gelben Nadeln sich abscheidendes Salz.

2.6-Dibrom-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin mit Bromwasser (WURSTER, NOELTING, *B.* **7**, 1564), in verd. Salzsäure mit Bromdampf (KÖRNER, *G.* **4**, 346; *J.* **1875**, 346), in wäßrig-schwefelsaurer Lösung mit Brom (HOLLEMAN, *R.* **25**, 194), in Eisessiglösung mit Brom (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 61). Aus 2.6-Di-brom-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) in Eisessig mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure (ORTON, SMITH, *Soc.* **67**, 397) oder in verd. Alkohol oder in Essigsäure mittels HCl oder H_2SO_4, neben 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin (ORTON, PEARSON, *Soc.* **63**, 729). Bei dreitägigem Stehen von 2.6-Dibrom-4-sulfo-diazobenzolsäure (Syst. No. 2221) mit Salzsäure (LENZ, *A.* **330**, 45). Bei kurzem Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 2.4.6-Tribrom-anilin mit konz. Salpetersäure (D: 1,5) (LOSANITSCH, *B.* **15**, 474; ORTON, *Soc.* **61**, 493). Aus 2.4.6-Tribrom-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) durch Zersetzung mit einem Gemisch gleicher Mengen Eisessig und konz. Schwefelsäure bei 20—30° (SMITH, ORTON, *Soc.* **61**, 149) oder in wäßriger, verdünnt-alkoholischer oder essigsaurer Lösung mittels HCl oder H_2SO_4, neben 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin (O., P.). Aus 3.4.5-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) und alkoh. Ammoniak bei 150° (KÖRNER, *G.* **4**, 347, 421; *J.* **1875**, 347). Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-anisol (Bd. VI, S. 247) und alkoh. Ammoniak bei 180° (K., *G.* **4**, 390; *J.* **1875**, 337). — Gelbe Nadeln. F: 202° (CL., W.), 202,5° (K.), 203° (S., O., *Soc.* **61**, 149), 204° (W., N.; LENZ), 206—207° (LO.). Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Wasser (LENZ).

N-Methyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin $C_7H_6O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von N-Methyl-2-brom-4-nitro-anilin in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **21**, 271). Durch Bromieren von 5-Nitro-2-methylamino-benzoesäure (Syst. No. 1903) (B., *R.* **21**, 275). — Gelbe Flitter. F: 113°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) Methyl-[2.6-dibrom-4-nitro-phenyl]-nitramin (s. u.) (B., *R.* **21**, 271).

Glutacondialdehyd-mono-[2.6-dibrom-4-nitro-anil] $C_{11}H_8O_3N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. desmotrope Formen, z. B. $O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot OH$ und $O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O—CH}}{>}CH$. *B.* Bei der Einw. von Alkalien auf die Lösung von [2.6-Dibrom-4-nitro-phenyl]-pyridiniumsalzen (Syst. No. 3051) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 38). — Ziegelrote Nadeln. F: 165—166° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig.

Essigsäure-[2.6-dibrom-4-nitro-anilid], 2.6-Dibrom-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin durch Erhitzen mit der berechneten Menge Acetylchlorid in Essigsäure auf 130° (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2398) oder durch Behandlung mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (SMITH, O., *Soc.* **63**, 1244, 1249). — Gelbliche durchsichtige Prismen. F: 234° (CH., O.).

N.N-Diacetyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin, N-[2.6-Dibrom-4-nitro-phenyl]-diacet-amid $C_{10}H_8O_4N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **33**, 2399; vgl. NOELTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 3337) oder durch längeres Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure (SMITH, O., *Soc.* **63**, 1247). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 135°; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol (CH., O.).

N-Chlor-2.6-dibrom-4-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2ClBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-acetanilid und Chlorkalk in Eisessig (ORTON, *Soc.* **61**, 498). — Vierseitige Prismen (aus Petroläther). F: 110—111°.

N.2.6-Tribrom-4-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. Hellgelbe Prismen. Schmilzt bei 156° unter Zersetzung (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3061).

N-Nitro-2.6-dibrom-4-nitro-anilin, 2.6-Dibrom-N.4-dinitro-anilin, 2.6-Dibrom-4-nitro-phenylnitramin, 2.6-Dibrom-4-nitro-diazobenzolsäure $C_6H_3O_4N_3Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin, Methyl-[2.6-dibrom-4-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_4N_3Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **21**, 271). — F: 84°.

3.5-Dibrom-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$. *B.* Das Acetylderivat entsteht neben 3.5-Dibrom-2-nitro-acetanilid beim Nitrieren von 3.5-Dibrom-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,5) (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 217; HOLLEMAN, *R.* **25**, 196); man trennt durch Behandlung mit Benzol, in dem 3.5-Dibrom-4-nitro-acetanilid wenig, 3.5-Dibrom-2-nitro-acetanilid reichlich löslich ist (H.); man verseift die Acetylverbindung durch 20 Minuten langes Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf 120—125° (C., W.; vgl. H.). — Sublimiert in gelben Nadeln; F: 186° (C., W.), 189° (H.).

Essigsäure-[3.5-dibrom-4-nitro-anilid], 3.5-Dibrom-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3.5-Dibrom-4-nitro-anilin. — Krystalle (aus Essigsäure). Sublimiert in Blättchen; F: 270—275° (CLAUS, WEIL, *A.* **269**, 218), 268° (HOLLEMAN, *R.* **25**, 197). Schwer löslich in Benzol (H.).

4-Chlor-2.6-dibrom-3-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2ClBr_2 = O_2N\cdot C_6HClBr_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-anilin durch Bromierung (ORTON, *Soc.* **81**, 504). — Hellgelbe Nadeln. F: 103°. Ziemlich löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Essigsäure-[4-chlor-2.6-dibrom-3-nitro-anilid], 4-Chlor-2.6-dibrom-3-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2ClBr_2 = O_2N\cdot C_6HClBr_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-acetanilid durch Nitrierung (O., *Soc.* **81**, 504). Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-3-nitro-anilin und Acetylchlorid (O.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 224°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure.

N.4-Dichlor-2.6-dibrom-3-nitro-acetanilid $C_8H_4O_3N_2Cl_2Br_2 = O_2N\cdot C_6HClBr_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-3-nitro-acetanilid und Chlorkalk in Eisessig (O., *Soc.* **81**, 503). — Prismen (aus Petroläther). F: 134—135°.

3.4.5-Tribrom-2-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH_2$. *B.* Die Acetylverbindung entsteht aus 3.4.5-Tribrom-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,5) allein (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 184) oder mit Salpetersäure (D: 1,54) in konz. Schwefelsäure (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15** II, 581); man verseift die Acetylverbindung durch Kochen mit Natronlauge (J., G.) oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (K., C.). — Gelbe Nadeln. F: 130° (J., G.), 134° (K., C.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser (J., G.). — Gibt beim Kochen mit Nitrit und Schwefelsäure in alkoh. Lösung ein Phenol (J., G.).

Essigsäure-[3.4.5-tribrom-2-nitro-anilid], 3.4.5-Tribrom-2-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3.4.5-Tribrom-2-nitro-anilin. — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), Prismen (aus Essigester). F: 229° (J., G.), 229—230° (K., C.). Löslich in Alkohol (J., G.).

3.4.6-Tribrom-2(?)-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH_2$. *B.* Die Acetylverbindung entsteht aus 2.4.5-Tribrom-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,50); man verseift sie durch Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,44) (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 186). — Gelbe Nadeln. F: 130°. Löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

Essigsäure-[3.4.6-tribrom-2(?)-nitro-anilid], 3.4.6-Tribrom-2(?)-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3.4.6-Tribrom-2(?)-nitro-anilin. — Gelbweiße Nadeln. F: 228°; leicht löslich in Äther (JACKSON, GALLIVAN, *Am.* **20**, 186).

4.5.6-Tribrom-2-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von bromgesättigter Luft in eine Suspension von 5-Brom-2-nitro-anilin in Salzsäure (KÖRNER, *G.* **4**, 364; *J.* **1875**, 349). Aus 5-Brom-2-nitro-anilin und Brom in Eisessig (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 54; ORTON, *Soc.* **81**, 499). Durch Bromieren von 4.5-Dibrom-2-nitro-anilin in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **21**, 414). Durch Schütteln von 3.4.5-Tribrom-1.2-dinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak (JACKSON, FISKE, *Am.* **30**, 74). — Gelbe Nadeln. F: 161° (J., F.), 161,4° (K.), 165,5—166° (O.), 166° (B.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in Äther, Eisessig, Methylalkohol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Wasser (J., F.).

N-Methyl-4.5.6-tribrom-2-nitro-anilin $C_7H_5O_2N_2Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromierung von N-Methyl-4.5-dibrom-2-nitro-anilin in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **21**, 415). — F: 128°.

N-Äthyl-4.5.6-tribrom-2-nitro-anilin $C_8H_7O_2N_2Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromieren von N-Äthyl-4.5-dibrom-2-nitro-anilin in Eisessig (B., *R.* **21**, 416). — F: 130°.

N-Phenyl-4.5.6-tribrom-2-nitro-anilin, 4.5.6-Tribrom-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_2N_2Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 3.4.5-Dibrom-1.2-dinitro-

benzol mit Anilin (JACKSON, FISKE, *Am.* **30**, 77). — Hellrote Prismen oder gelbe Nadeln, die bei wiederholter Krystallisation vollkommen in die roten Prismen übergehen. F: 138° bis 139°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Alkoholen, Eisessig, unlöslich in Ligroin, Wasser.

Essigsäure - [4.5.6 - tribrom - 2 - nitro - anilid], 4.5.6-Tribrom-2-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5.6-Tribrom-2-nitro-anilin und Essigsäureanhydrid (ORTON, *Soc.* **31**, 499). — Weiße Nadeln. F: 221°.

2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin in Salzsäure mit Bromdampf (KÖRNER, *G.* **4**, 348; *J.* **1875**, 347). Beim Eingießen einer Lösung von Brom in Chloroform in eine Lösung von 3-Nitro-anilin in Chloroform, neben 4-Brom-3-nitro-anilin und 4.6-Dibrom-3-nitro-anilin (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17 I**, 465). Beim Einlaufenlassen einer Lösung von Brom in wäßr. Natronlauge unter Rühren in eine eisgekühlte Lösung von 3-Nitro-anilin in konz. Essigsäure; daneben entstehen 6-Brom-3-nitro-anilin und 4-Brom-3-nitro-anilin (K., C., *R. A. L.* [5] **17 I**, 466). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 4-Brom-3-nitro-anilin mit überschüssigem Brom (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 266). Die Acetylverbindung entsteht aus 2.4.6-Tribrom-acetanilid beim Nitrieren (REMMERS, *B.* **7**, 351; ORTON, *Soc.* **31**, 502); man verseift sie durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure (O.). — Grünlich-gelbe Nadeln. F: 102,5° (K.; K., C.), 102° (O.). Leicht löslich in Alkohol (K.).

Wahrscheinlich entsteht dasselbe Tribromnitroanilin bei der Einw. von Brom auf 3.3'-Dinitro-diazoaminobenzol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (Syst. No. 2228) (GRIESS, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **154** [1864], 709).

Essigsäure - [2.4.6 - tribrom - 3 - nitro - anilid], 2.4.6 - Tribrom - 3 - nitro- acetanilid $C_8H_5O_3N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin. — Nadeln (aus verd. Aceton), Prismen oder Platten (aus Benzol). F: 216—217° (ORTON, *Soc.* **31**, 503). Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol (REMMERS, *B.* **7**, 351). Über die Einw. von NH_3 unter Druck vgl. ORTON, *Soc.* **31**, 500, 501 Anm.

N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-3-nitro-anilin, N-[2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_7O_4N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-anilin beim Nitrieren (REMMERS, *B.* **7**, 351). Aus 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin oder seinem Monoacetylderivat durch sechsstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid (ORTON, *Soc.* **31**, 503). — Durchsichtige Rhomben (aus Chloroform). F: 175—176°; leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Chloroform (O.). — Geht durch anhaltendes Kochen mit Alkalien in 2.4.6-Tribrom-3-nitro-acetanilid über (R.).

N-Chlor-2.4.6-tribrom-3-nitro-acetanilid $C_8H_4O_3N_2ClBr_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-nitro-acetanilid und Chlorkalk in Eisessig (ORTON, *Soc.* **31**, 503). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 159°.

N - Nitro - 2.4.6 - tribrom - 3 - nitro - anilin, 2.4.6 - Tribrom-N.3 - dinitro - anilin, 2.4.6 - Tribrom - 3 - nitro - phenylnitramin, 2.4.6 - Tribrom-3-nitro - diazobenzolsäure $C_6H_2O_4N_3Br_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot NO_2$, s. Syst. No. 2219.

2.3.6-Tribrom-4-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Brom-4-nitro-anilin und 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 54; ORTON, *Soc.* **81**, 499). — Hellcitronengelbe Nadeln. F: 131° (C., W.), 155—155,5°; schwer löslich in kaltem Alkohol; destilliert langsam im Dampfstrom; das wäßr. Destillat ist farblos (O.).

4-Jod-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH_2$. *B.* Bei gelindem Erhitzen einer Lösung von 4-Jod-acetanilid (S. 671) in Eisessig mit konz. Salpetersäure (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 109). Aus äquimolekularen Mengen Chlorjod und 2-Nitro-anilin in Eisessig-Lösung (BRENANS, *C. r.* **135**, 178). Man behandelt des Kaliumsalz der 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) mit konz. Salzsäure und KIO_3, erhitzt auf 80° und fügt dann eine alkal. Jodlösung hinzu; die hierbei entstehende 5-Jod-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) wird als Bariumsalz gefällt und dieses mit Schwefelsäure von 60° Bé auf dem Ölbad auf 120—130° erhitzt; neben dem 4-Jod-2-nitro-anilin entsteht hierbei auch 4.6-Dijod-2-nitro-anilin (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15 II**, 579)[1]). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (M., N.; K., C.; BR.). Löslich in Alkohol und Eisessig (M. N.).

---

[1]) KÖRNER, CONTARDI haben ihr Jodnitranilin vom Schmelzpunkt 122° als 6-Jod-2-nitro-anilin aufgefaßt; BRENANS (*C. r.* **158** [1914], 718; *Bl.* [4] **15**, 377) hat dagegen diese Verbindung als 4-Jod-2-nitro-anilin erkannt.

5-Jod-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 270) mit alkoh. Ammoniak (WENDER, *G.* **19**, 234). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

N-Phenyl-5-jod-2-nitro-anilin, 5-Jod-2-nitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_2N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 1—2-tägiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Jod-1.2-dinitro-benzol (Bd. V, S. 270) mit 3 Mol.-Gew. Anilin auf 50° (JACOBSON, FERTSCH, HEUBACH, *A.* **303**, 339). — Carminrote Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

4-Jod-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH_2$. *B.* Man fügt zu einer wäßr. KIO_3-Lösung eine salzsaure Lösung von 3-Nitro-anilin, erhitzt auf 80—90° und gibt allmählich eine Lösung von Jod in Kalilauge hinzu. Daneben entstehen 6-Jod-3-nitro-anilin, 4.6-Dijod-3-nitro-anilin und 2.4-Dijod-3-nitro-anilin. Man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (KÖRNER, BELASIO, *R. A. L.* [5] **17 I**, 680). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Monoklin (ARTINI, *Z. Kr.* **23**, 175; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 184). F: 142° (K., B.). — Liefert bei der Jodierung mit Kaliumjodid und Kaliumjodat 2.4-Dijod-3-nitro-anilin und 4.6-Dijod-3-nitro-anilin (K., B.).

Essigsäure-[4-jod-3-nitro-anilid], 4-Jod-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Jod-3-nitro-anilin und Essigsäureanhydrid (KÖRNER, BELASIO, *R. A. L.* [5] **17 I**, 681). — Nadeln (aus Alkohol), welche an der Luft undurchsichtig werden. Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **23**, 176; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 235). F: 136,5° (K., B.).

6-Jod-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-anilin mit Chlorjod in Eisessig neben 2 isomeren Dijodnitroanilinen (BRENANS, *C. r.* **138**, 1503; *Bl.* [3] **31**, 972). Entsteht neben 4-Jod-3-nitro-anilin sowie 2.4- und 4.6-Dijod-3-nitro-anilin beim Jodieren von 3-Nitro-anilin in salzsaurer Lösung mit KIO_3 in Wasser und Jod in 25%iger Kalilauge (KÖRNER, BELASIO, *R. A. L.* [5] **17 I**, 679). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160,4° (K., BE.), 160,5° (korr.) (BR.).

Essigsäure-[6-jod-3-nitro-anilid], 6-Jod-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Jod-3-nitro-anilin und Essigsäureanhydrid (K., B., *R. A. L.* [5] **17 I**, 681). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°.

2-Jod-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine Lösung von 4-Nitro-anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 113). Durch Eintröpfeln einer Lösung von 11,77 g Chlorjod in kaltem Eisessig in eine kalt gesättigte Lösung von 10 g 4-Nitro-anilin in Eisessig, Eingießen der Lösung in 1 l siedendes Wasser und Aufkochen (WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3344). — Gelbe Nadeln. F: 105,5° (M., N.), 105° (W., A.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (M., N.). — Beim Austausch von NH_2 gegen I mittels der Diazoreaktion entsteht 3.4-Dijod-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 255) (BRENANS, *Bl.* [3] **29**, 603).

Essigsäure-[2-jod-4-nitro-anilid], 2-Jod-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Rhombisch (SANSONI, *Z. Kr.* **20**, 593).

6-Chlor-2-jod-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClI = O_2N \cdot C_6H_2ClI \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung von 2-Jod-4-nitro-anilin (s. o.) (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **59**, 203). — Goldglänzende Lamellen (aus Eisessig und Alkohol). F: 195°.

Essigsäure-[4-brom-6-jod-2-nitro-anilid], 4-Brom-6-jod-2-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2BrI = O_2N \cdot C_6H_2BrI \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **23**, 175; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 238).

4.6-Dijod-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2I_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) mit konz. Salzsäure und KIO_3, erhitzt auf 80° und fügt dann eine alkal. Jodlösung hinzu; die hierbei entstehende 5-Jod-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) wird als Bariumsalz gefällt und dieses mit Schwefelsäure von 60° Bé auf dem Ölbad auf 120—130° erhitzt; neben dem 4.6-Dijod-2-nitro-anilin entsteht hierbei auch 4-Jod-2-nitro-anilin und 2-Nitro-anilin (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15 II**, 578). Durch Erwärmen von 2-Nitro-anilin mit 2 Mol.-Gew. Chlorjod in Eisessig (BRENANS, *Bl.* [3] **27**, 963). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 154° (korr.) (BR.), 152° (K., C.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Äther, Chloroform und Eisessig, vor allem in Benzol und Aceton (BR.).

2.4-Dijod-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2I_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH_2$. Durch Erwärmen von 3-Nitro-anilin mit Chlorjod in Eisessig, neben 6-Jod-3-nitro-anilin und 2.6-Dijod-3-nitro-anilin (BRENANS, *C. r.* **138**, 1503; *Bl.* [3] **31**, 972). Neben 4-Jod-3-nitro-anilin, 6-Jod-3-nitro-anilin und 4.6-Dijod-3-nitro-anilin bei der Jodierung des 3-Nitro-anilins in HCl mit KIO_3 in Wasser und Jod, gelöst in 25%iger Kalilauge (KÖRNER, BELASIO, *R. A. L.* [5] **17** I, 679). Aus 4-Jod-3-nitro-anilin mit KI und KIO_3 (K., BE., *R. A. L.* [5] **17** I, 685). — Hellgelbe Tafeln. Monoklin (WYROUBOFF, *Bl.* [3] **31**, 973). F: 125° (BR.; K., BE.). Leicht löslich in Alkohol (K., BE.) und den übrigen Lösungsmitteln außer Ligroin (BR.).

Essigsäure-[2.4-dijod-3-nitro-anilid], 2.4-Dijod-3-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2I_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dijod-3-nitro-anilin und Essigsäureanhydrid (KÖRNER, BELASIO, *R. A. L.* [5] **17** I, 682). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 168°.

2.6-Dijod-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2I_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-anilin mit Chlorjod in Eisessig, neben 6-Jod-3-nitro-anilin und 2.4-Dijod-3-nitro-anilin (BRENANS, *C. r.* **138**, 1503; **139**, 63; *Bl.* [3] **31**, 972). Beim Einleiten von Chlorjod in eine salzsaure Lösung von 3-Nitro-anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 112). — Gelbe Nadeln. F: 145,5° (M., N.), 149° (korr.) (B.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Essigäther (M., N.); in der Wärme auch löslich in den übrigen Lösungsmitteln außer Ligroin (B.).

4.6-Dijod-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2I_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben 2.4-Dijod-3-nitro-anilin, 4-Jod-3-nitro-anilin und 6-Jod-3-nitro-anilin bei der Jodierung von 3-Nitro-anilin in HCl mit KIO_3 in Wasser und Jod, gelöst in 25%iger Kalilauge (KÖRNER, BELASIO, *R. A. L.* [5] **17** I, 679). Bei der Jodierung des 4-Jod-3-nitro-anilins mit KI + KIO_3 (K., B., *R. A. L.* [5] **17** I, 685). — Hellgelbe Nadeln. F: 149°.

2.6-Dijod-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2I_2 = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einfließenlassen einer ca. 50° warmen Lösung von 115 g Chlorjod in 200 ccm Eisessig in eine auf 60—80° erwärmte Lösung von 50 g 4-Nitro-anilin in 300 ccm Eisessig, 2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade, Eingießen in 3 l siedendes Wasser und Übertreiben von Jod, Salzsäure und Essigsäure mit Wasserdampf (WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3344). Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlorjod in eine Lösung von 4-Nitro-anilin in Chloroform (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 112). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen mit blauem Reflex. F: 243—244° (W., A.; M., N.). Wenig löslich in kochendem Alkohol (M., N.).

2.3-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dinitro-acetanilid mit konz. Schwefelsäure auf 110° (WENDER, *R. A. L.* [4] **5** I, 540; *G.* **19**, 226). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (WE.). Reichlich löslich in Alkohol, weniger in Äther (WE.). — Gibt in essigsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbade 6-Brom-2.3-dinitro-anilin (BLANKSMA, *R.* **23**, 101). Liefert beim Kochen mit Kalilauge 2.3-Dinitro-phenol und ein harziges Produkt (WE.).

Essigsäure-[2.3-dinitro-anilid], 2.3-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in größter Menge (50 g) neben 3.4-Dinitro-acetanilid (30 g) und 2.5-Dinitro-acetanilid (6 g) beim allmählichen Eintragen von 10 g 3-Nitro-acetanilid in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 60 ccm Salpetersäure (D: 1,52) und 60 ccm konz. Schwefelsäure; man läßt 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann das Gemisch auf Eis; der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisiert zuerst 2.3-Dinitro-acetanilid aus (WENDER, *R. A. L.* [4] **5** I, 539; *G.* **19**, 225, 230; KAUFMANN, HÜSSY, *B.* **41**, 1740). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (WE.). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 2.3-Dinitro-phenol (WE.).

2.4-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Wird erhalten neben 2.4-Dinitro-phenylendiamin-(1.3), wenn man eine absolut-alkoholische Lösung von 1 g m-Dinitrobenzol mit einer alkoholischen, überschüssiges Natriumäthylat enthaltenden Hydroxylaminlösung (aus 1 g salzsaurem Hydroxylamin) versetzt, die zur Lösung der sich ausscheidenden Verbindung $C_6H_2O_6N_4Na_2$ (Bd. V, S. 261) gerade erforderliche Menge Wasser hinzufügt, und nach einigen Minuten die wäßrig alkoholische Lösung mit viel Wasser verdünnt (MEISENHEIMER, PATZIG, *B.* **39**, 2538). Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol beim Kochen mit wäßr. Ammoniak (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1870**, 233), beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100—130° (CLEMM, *J. pr.* [2] **1**, 170; WILLGERODT, *B.* **9**, 978), beim Stehen mit alkoh.

Ammoniak (Körner, G. 4, 323 Anm.). Durch 10-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Acetamid auf 200—210° (Kym, B. 32, 3539). Entsteht aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auch beim Erhitzen mit Harnstoff in Gegenwart von Wasser oder wäßr. Alkohol im Druckrohr auf 150° (Willgerodt, B. 9, 1718, 1720). Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100—120° (Clemm, J. pr. [2] 1, 173). Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak bei mehr als 8-tägigem Stehen im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck (Körner, G. 4, 323 Anm.). Aus 4-Jod-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck; die Umsetzung ist auch bei mehrmonatigem Stehen unvollkommen (Kö., G. 4, 323 Anm.). Aus 1.2.4-Trinitro-benzol und alkoh. Ammoniak (Hepp, A. 215, 362). Bei 16-stdg. Erhitzen von 3 g 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) mit 10 ccm 27%igem wäßr. Ammoniak auf 175° (Barr, B. 21, 1542; vgl. Salkowski, B. 5, 872; A. 174, 263). Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-phenol mit Harnstoff im siedenden Nitrobenzolbad (Kym, J. pr. [2] 75, 325). Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-anisol (Bd. V, S. 254) mit wäßr. Ammoniak (D: 0,93) auf 120° (Sa., B. 5, 872; A. 174, 264). Beim 2-stdg. Erhitzen von 2.4-Dinitro-phenetol mit alkoh. Ammoniak auf 200° (Blanksma, R. 27, 52; vgl. auch Sa., A. 174, 264). Beim Erhitzen von [2.4-Dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 451) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (Staedel, A. 217, 182). Durch Einleiten von Ammoniak in die siedende Lösung von p-Toluolsulfosäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 100) in Nitrobenzol (Ullmann, Nadai, B. 41, 1873; Ull., D. R. P. 194951; C. 1908 I, 1115). Aus Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) und Salpetersäure (D: 1,51) bei gewöhnlicher Temperatur (Zincke, Kuchenbecker, A. 339, 226). Bei der Umlagerung von 4-Nitro-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) in mit konz. Schwefelsäure versetztem Eisessig bei 0° (Hoff, A. 311, 98, 107; vgl. Bamberger, B. 30, 1253). Man führt Acetanilid durch Nitrieren in 2.4-Dinitro-acetanilid (Näheres s. bei diesem S. 754) über, verreibt es mit Alkohol zu einem dicken Brei, fügt 1 Mol.-Gew. Ätzkali hinzu und kocht (Rudnew, Ж. 3, 121; Z. 1871, 203). Man behandelt Succinanil (Syst. No. 3201) mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und das dabei erhaltene N-[2.4-Dinitro-phenyl]-succinimid mit Sodalösung (Hofmann, A. 115, 249). Man führt Citraconanil (Syst. No. 3202) mit Salpeterschwefelsäure in das N-[2.4-Dinitro-phenyl]-citraconimid über und kocht dieses mit verd. Sodalösung (Gottlieb, A. 85, 24).

Gelbe Nadeln (aus verd. Aceton), grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Jaeger, Z. Kr. 40, 115; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 181). F: 182° (Hübner, Babcock, Schaumann, B. 12, 1345), 182—183° (Willgerodt, B. 9, 978), 186° (Blanksma, R. 27, 52), 187,5—188° (Hentschel, J. pr. [2] 34, 427). D^{14}: 1,615 (Jaeger, Z. Kr. 40, 115). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem; 1000 Tle. 88%iger Alkohol lösen bei 18° 5,8 Tle. (Rudnew); 1 Tl. löst sich in 132,6 Tln. 95%igem Alkohol bei 21° (Salkowski, A. 174, 274). Löst sich in siedender konzentrierter Salzsäure etwas leichter als im Wasser und wird aus der Lösung durch Wasser unverändert gefällt (Clemm). Leitfähigkeit der Lösung in flüssigem Ammoniak: Franklin, Ph. Ch. 69, 298. — 2.4-Dinitro-anilin wird in alkoh. Lösung durch gelbes Schwefelammonium zu 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) (Syst. No. 1755) (Heim, B. 21, 2305; vgl. Gottlieb, A. 85, 27) und zu 2-Nitro-phenylendiamin-(1.4) (Syst. No. 1776) (Kehrmann, B. 28, 1707) reduziert; die gleichen Verbindungen entstehen in siedender alkoh. Lösung mit wäßr. Natriumhydrosulfid-Lösung (Brand, J. pr. [2] 74, 470). 2.4-Dinitro-anilin gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.4-Triamino-benzol (Syst. No. 1800) (Sa., A. 174, 265; Hinsberg, B. 19, 1253). Liefert in wäßr. Suspension beim Einleiten von Bromdampf mittels eines Luftstromes 6-Brom-2.4-dinitro-anilin (Körner, G. 4, 393). Dieses entsteht auch beim Eintragen von Brom in eine Eisessig-Lösung des 2.4-Dinitro-anilins (Leymann, B. 15, 1235). Nitrose Gase wirken auf 2.4-Dinitro-anilin, das mit konz. Salpetersäure angerührt oder in kaltem Alkohol gelöst ist, nicht ein (Rudnew, Ж. 3, 123; Z. 1871, 203). Läßt man auf 2.4-Dinitro-anilin Alkohol einwirken, der zuvor mit nitrosen Gasen gesättigt ist, so erhält man 1.3-Dinitro-benzol (Ru.; Sa., A. 174, 267). 2.4-Dinitro-anilin läßt sich in stark schwefelsaurer Lösung durch Natriumnitrit oder Nitrosylschwefelsäure nicht glatt diazotieren (Witt, B. 42, 2953; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 86071; Frdl. 4, 719). Quantitativ wird 2.4-Dinitro-anilin in ein Diazoniumsalz übergeführt, wenn man die Base mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ innig mischt und das Gemisch allmählich in die 2—3-fache Menge hochkonzentrierte Salpetersäure (D: 1,48 und darüber) unter Kühlung einträgt (Witt, B. 42, 2957). Überführung von 2.4-Dinitro-anilin in 5-Nitro-2-diazo-phenol: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 144640; C. 1903 II, 1039. Geschwindigkeit der Nitrierung von 2.4-Dinitro-anilin in 95%iger Schwefelsäure: Martinsen, Ph. Ch. 50, 418; vgl. dazu Witt, Witte, B. 41, 3094. Beim längeren Kochen von 2.4-Dinitro-anilin mit konz. Kalilauge wird unter Entwicklung von Ammoniak 2.4-Dinitro-phenol gebildet (Willgerodt, B. 9, 979). Läßt sich durch Behandlung mit Hydroxylamin und Natriumäthylat in Alkohol in 2.4-Dinitro-phenylendiamin-(1.3) (Syst. No. 1765) überführen (Meisenheimer, Patzig, B. 39, 2538). Liefert mit alkoh. Cyankaliumlösung 2.6-Dinitro-3-amino-phenol (Syst. No. 1840) (Lippmann, Fleissner, M. 7, 95;

vgl. dazu v. KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* **21**, 3121)[1]). Findet Verwendung zur Darstellung von schwarzen (Höchster Farbw., D. R. P. 102530; *C.* **1899 I**, 1259; *Frdl.* **5**, 461) und braunen (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 138858; *C.* **1903 I**, 548; LAUCH, D. R. P. 139807; *C.* **1903 I**, 748) Schwefelfarbstoffen, sowie zur Darstellung von Azofarbstoffen (B. A. S. F., D. R. P. 86071, 87617; *Frdl.* **4**, 719, 720).

N-Methyl-2.4-dinitro-anilin $C_7H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Methylamin im Druckrohr auf 100° (LEYMANN, *B.* **15**, 1234). Durch Kochen von Methylanilin mit Salpetersäure (D: 1,05—1,15) (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 111). Beim $^1/_2$-stdg. Kochen von N-Methyl-formanilid (S. 234) mit $12^1/_2$%igem Salpetersäure (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2273). Bei 2-stdg. Kochen von 1 Tl. N-Methyl-acetanilid (S. 245) mit 100 Tln. verd. Salpetersäure (D: 1,029) (NORTON, ALLEN, *B.* **18**, 1995). Bei der Umlagerung von Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitramin (S. 697) durch Säuren, neben N-Methyl-2.6-dinitro-anilin (BAM., VOSS, *B.* **30**, 1257). Durch Kochen von Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (S. 727) mit Salpetersäure (1 Tl. konz. Säure + 2 Tle. Wasser) in nahezu quantitativer Ausbeute (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2529). Aus dem 4-Nitro-diazobenzolsäure-O-methylester $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:NO\cdot O\cdot CH_3$ (Syst. No. 2219) bei der Einw. von Mineralsäure, neben 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz und 4-Nitro-phenol (BAM., DIETRICH, *B.* **30**, 1254). Beim allmählichen Eintragen einer essigsauren Lösung von 1 Tl. CrO_3 in die siedende essigsaure Lösung von 1 Tl. N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 249). Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin mit 2 Mol.-Gew. Brom auf 100° (LEY.). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure und verd. Salpetersäure bei 60—70° (REVERDIN, *B.* **40**, 2445; *Bl.* [4] **1**, 620; *C.* **1907 II**, 233). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,52) (REV.). Bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf den Farbstoff Helianthin (Syst. No. 2172) (FOX, *B.* **41**, 1989).

Kanariengelbe Nadeln (aus Eisessig), Prismen (aus Aceton). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 119; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 191). F: 175° (No., ALL.), 176—177° (korr.) (STOE., HOFF.), 178° (LEY.). D^{17}: 1,573 (J.). Wenig löslich in heißem Wasser (No., A.). — Bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium entstehen 4-Nitro-2-amino-1-methylamino-benzol (Syst. No. 1755) und 2-Nitro-4-amino-1-methylamino-benzol (Syst. No. 1776) (KEHRMANN, MESSINGER, *J. pr.* [2] **46**, 573; KEHRM., *B.* **29**, 1708). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht N-Methyl-6-brom-2.4-dinitro-anilin (No., A.). Liefert beim Kochen mit Kalilauge 2.4-Dinitro-phenol (VAN ROM.).

N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Übergießen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit einer alkoh. Trimethylaminlösung (LEYMANN, *B.* **15**, 1234). Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Dimethylamin (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 40). Bei der Einw. von Dimethylamin auf Benzolsulfonsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 31) (ULLMANN, D. R. P. 194951; *C.* **1908 I**, 1115). Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Dimethylanilin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und etwas salpetriger Säure (ORTON, *B.* **40**, 374). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Dimethylanilin in 6—7 Tln. Eisessig (MERZ, WEITH, *B.* **10**, 763). Entsteht zu etwa 60% der Theorie (neben 40% N.N-Dimethyl-2-nitro-anilin) bei der Einw. verd. Salpetersäure auf Dimethylanilin in Gegenwart von viel Schwefelsäure (PINNOW, *B.* **32**, 1666; vgl. auch P., SCHUSTER, *B.* **29**, 1053; P., KOCH, *B.* **30**, 2851). Beim gelinden Erwärmen von 4-Nitroso-dimethylanilin mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist (SCHRAUBE, *B.* **8**, 621). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) und verd. Salpetersäure bei 30° (REVERDIN, *B.* **40**, 2444; *Bl.* [4] **1**, 620; *C.* **1907 II**, 233). Neben p-Diazobenzolsulfonsäure und Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin bei der Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf den Farbstoff Helianthin (Syst. No. 2172) (SCHMIDT, *B.* **38**, 3206). — Gelbe Prismen (aus CS_2 oder Benzol). Rhombisch pyramidal (FRANCHIMONT, *J.* **1881**, 458; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 199). F: 87° (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 40; MERTENS, *B.* **19**, 2124). D^{17}: 1,476 (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 120). Wenig löslich in kochendem Wasser und Äther, leicht in $CHCl_3$ (MER., *B.* **19**, 2124). — Beim Kochen der essigsauren Lösung mit CrO_3 entsteht N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (VAN RO., *R.* **9**, 249). Wird durch Erwärmen mit Alkohol und gelbem Schwefelammon in 4-Nitro-2-amino-1-dimethylamino-benzol (Syst. No. 1755) übergeführt (HEIM, *B.* **21**, 2308). Beim Erhitzen der essigsauren Lösung des N.N-Dimethyl-2.4-dinitroanilins mit Brom entsteht N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (LEYMANN, *B.* **15**, 1234). Zerfällt mit Kalilauge in Dimethylamin und 2.4-Dinitro-phenol (MER., *B.* **10**, 995; **19**, 2124). Mit Alkohol und KCN entsteht 2.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **6**, 808; vgl. dazu v. KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* **21**, 3121)[2]). — $C_8H_9O_4N_3 + HCl$. *B.*

[1]) Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von KENNER, *Soc.* **105**, 2731.

[2]) Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KENNER, *Soc.* **105**, 2731 und von BORSCHE, *B.* **50**, 1353 Anm.

Beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin bei niederer Temperatur (MER., *B.* 19, 2125). Blaßgelbe Substanz, die an der Luft in wenigen Tagen, sofort aber beim Erhitzen auf 70° allen Chlorwasserstoff verliert. — $2C_8H_9O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Körniger Niederschlag oder braunrote Pyramiden. Durch Wasser, Alkohol und Erhitzen über 80° tritt Zersetzung ein (MER., *B.* 19, 2125).

N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus alkoh. Äthylamin und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol, gelöst in Alkohol (VAN ROMBURGH, *R.* 2, 104). Beim Kochen von 1 Tl. N-Äthyl-acetanilid mit 100 Tln. verd. Salpetersäure (D: 1,029) (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1997). Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von 4-Diäthylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1727, 1730; *C.* 1909 II, 606). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von N-Äthyl-2-nitro-anilin mit salpetriger Säure (HEMPEL, *J. pr.* [2] 39, 199). Bei der Nitrierung von 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure (REV., DE LUC). Durch Kochen von Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (S. 728) mit verd. Salpetersäure (STOERMER, HOFFMANN, *B.* 31, 2531). Beim Eintragen einer essigsauren Lösung von CrO_3 in die siedende essigsaure Lösung von N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin (v. Ro., *R.* 9, 251). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol), orangefarbene Tafeln (aus Aceton). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 352; *Groth, Ch. Kr.* 4, 203). F: 113—114° (v. Ro., *R.* 2, 104). D^{10}: 1,451 (JAE.). Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, wenig löslich in Äther und CS_2, fast unlöslich in Ligroin (v. Ro., *R.* 2, 104). — Wird durch Kochen mit konz. Kalilauge in Äthylamin und 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) zerlegt (v. Ro., *R.* 2, 104).

N-Methyl-N-äthyl-2.4-dinitro-anilin $C_9H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 353; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 204). F: 59°; D^{10}: 1,429 (J.). — Liefert mit CrO_3 in Essigsäure N-Methyl-2.4-dinitro-anilin neben N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin (MULDER, *R.* 25, 118).

N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Diäthylamin in alkoh. Lösung (VAN ROMBURGH, *R.* 2, 40). Man versetzt die Lösung von 1 Vol. (10 bis 15 g) Diäthylanilin in 2 Vol. H_2SO_4 unter Abkühlen allmählich mit 3 Vol. Salpetersäure (D: 1,48) und fällt nach 1—2-stdg. Stehen mit Wasser (v. Ro., *R.* 2, 36). Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von 4-Diäthylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1727; *C.* 1909 II, 606). — Orangefarbene Prismen und Tafeln (aus Aceton). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* 40, 127; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 207). F: 80° (v. Ro., *R.* 2, 40). D^{15}: 1,374 (J.). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in Aceton, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in kochendem Äther, wenig löslich in Ligroin (v. Ro., *R.* 2, 37). — Beim Eintragen einer essigsauren Lösung von CrO_3 in die siedende essigsaure Lösung wird unter Entwicklung von Aldehyd N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin gebildet; bei anhaltender Einw. von CrO_3 in Essigsäure erhält man 2.4-Dinitro-anilin (v. Ro., *R.* 8, 252). Liefert beim Kochen mit Kalilauge 2.4-Dinitro-phenol und Diäthylamin (v. Ro., *R.* 2, 38).

N-Propyl-2.4-dinitro-anilin $C_9H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Propylamin in alkoh. Lösung (VAN ROMBURGH, *R.* 4, 191). Beim Eintragen einer essigsauren Lösung von CrO_3 in die siedende Lösung von N.N-Dipropyl-2.4-dinitro-anilin (v. Ro., *R.* 9, 252). — Gelbe Nadeln. F: 95° (v. Ro., *R.* 4, 191).

N-Methyl-N-propyl-2.4-dinitro-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylamin und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in siedendem Alkohol (MULDER, *R.* 25, 108). — Hellgelbe Prismen. F: 71—72°; leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton (M., *R.* 25, 109). — Liefert mit CrO_3 in Essigsäure geringe Mengen N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (M., *R.* 25, 118).

N-Äthyl-N-propyl-2.4-dinitro-anilin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Äthylpropylamin in siedendem Alkohol (MULDER, *R.* 25, 108). — Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 212). F: 54—55° (M., *R.* 25, 109), 55° (J.). D^{10}: 1,343 (J.). — Liefert mit CrO_3 in Essigsäure N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin und N-Propyl-2.4-dinitro-anilin (M., *R.* 25, 118).

N.N-Dipropyl-2.4-dinitro-anilin $C_{12}H_{17}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dipropylamin und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (VAN ROMBURGH, *R.* 8, 252). — Bräunlich gelbe Tafeln (aus Aceton). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* 40, 137; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 213). F: 40° (v. Ro.). D^{20}: 1,231 (J.). — Beim Eintragen einer essigsauren Lösung von CrO_3 in die siedende Lösung wird N-Propyl-2.4-dinitro-anilin und Propionaldehyd gebildet; bei anhaltender Einw. von CrO_3 in Essigsäure entsteht 2.4-Dinitro-anilin (v. Ro.).

N-Isopropyl-2.4-dinitro-anilin $C_9H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Isopropylamin in siedendem Alkohol (MULDER, *R.* 25, 108, 115). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 210). F: 94—95° (M.), 95° (J.). D^{10}: 1,463 (J.). Löslich in Aceton und warmem Alkohol (M.).

N-Isobutyl-2.4-dinitro-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Isobutylamin in alkoh. Lösung (van Romburgh, *R.* **4**, 192). — Gelbe Säulen (aus CS_2). Monoklin prismatisch (Jaeger, *Z. Kr.* **40**, 138; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 214). F: 80° (v. Ro.). D^{20}: 1,342 (J.).

N.N-Diisobutyl-2.4-dinitro-anilin $C_{14}H_{21}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Orangefarbene Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Jaeger, *Z. Kr.* **42**, 357; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 215). F: 112°; D^{12}: 1,179 (J.).

N-n-Hexyl-2.4-dinitro-anilin $C_{12}H_{17}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Zugeben einer alkoh. Lösung von n-Hexylamin zu einer alkoh. Lösung von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (van Erp, *R.* **14**, 36). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 38,3—39,3°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, sehr leicht in Äther.

N-Allyl-2.4-dinitro-anilin $C_9H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Allylamin in alkoh. Lösung (van Romburgh, *R.* **4**, 192). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). Triklin pinakoidal (Jaeger, *Z. Kr.* **42**, 358; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 215). F: 75—76° (v. Ro.), 76° (J.). D^{10}: 1,412 (J.).

N-Phenyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Anilin auf dem Wasserbade (Reissert, Goll, *B.* **38**, 93). Beim $1^1/_2$—2-stdg. Kochen von 10 g 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit 10 g krystallinischem Natriumacetat, 70 ccm Alkohol und 5 g Anilin (Ullmann, *A.* **332**, 98). Bei der Einw. von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf Anilin in alkoholischer, Schwefelwasserstoff enthaltender Lösung (Willgerodt, *B.* **9**, 978). Bei 2-stdg. Kochen konzentrierter alkoholischer, äquimolekularer Lösungen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Benzalanilin am Rückflußkühler (Ciusa, *R. A. L.* [5] **16** II, 138; *G.* **37** II, 303). Beim Erwärmen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol mit Anilin (Clemm, *B.* **3**, 128). Beim Kochen von 1.2.4-Trinitro-benzol, gelöst in Alkohol, mit Anilin (Hepp, *A.* **215**, 363; vgl. *Bl.* [2] **30**, 5). Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 100) mit Anilin auf dem Wasserbade (Ull., Nadai, *B.* **41**, 1873). Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Phenylhydroxylamin in Alkohol, neben anderen Produkten (Wieland, Gambarjan, *B.* **39**, 3041). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (Wie., Ga.), 156—157° (Willgerodt, *B.* **9**, 978; Juillard, *Bl.* [3] **33**, 1182), 159° (Ull., Na.). Löslich in 9 Tln. siedendem Toluol, in Toluol von 21° zu 1,918%, in Aceton von 22° zu 4,01% (J.). — Einw. von PbO_2 in Benzol auf 2.4-Dinitro-diphenylamin: Wie., Ga., *B.* **39**, 3038. Bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammon oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure entsteht 4-Nitro-2-amino-diphenylamin (Syst. No. 1755) (Nietzki, Almenräder, *B.* **28**, 2971; die gleiche Verbindung entsteht bei der Reduktion mit Natriumsulfid (Deléтра, Ull., *C.* **1904** I, 1570; Ull., *A.* **332**, 98; Rei., Go.). Die Reduktion mit Eisenspänen und Salzsäure führt zu 2.4-Diamino-diphenylamin (Syst. No. 1800) (Nietzki, Almenräder, *B.* **28**, 2969). Wird durch HNO_3 (40° Bé), vermischt mit dem 5-fachen Vol. Eisessig, in der Kälte rasch in ein Gemisch von 2.4.2'- und 2.4.4'-Trinitro-diphenylamin verwandelt; in Gegenwart von 10% Diphenylnitrosamin geht die Nitrierung bis zum 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin weiter (J., *Bl.* [3] **33**, 1182, 1186). Läßt sich durch Salpetersäure von 46° Bé in 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamin überführen (Chem. Fabr. Griesheim, D. R. P. 86295; *Frdl.* **4**, 36). — **Kaliumsalz.** Bronzeglänzende Blättchen. Löslich in Alkohol und Essigester mit tiefroter Farbe (Wie., Ga.).

x.x-Dibrom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_4N_3Br_2$. *B.* Durch Bromieren von 2.4-Dinitro-diphenylamin (Leymann, *B.* **15**, 1236). — F: 196°.

2'-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Reverdin, Crépieux, *Bl.* [3] **29**, 238; *B.* **36**, 32). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer in Äther, Ligroin.

3'-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. Gelbrote Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 182—183°; leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform, ziemlich löslich in CS_2, schwer in Alkohol, Äther, unlöslich in Ligroin (R., Cr., *Bl.* [3] **29**, 238; *B.* **36**, 33).

4'-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. Orangerote Nadeln. F: 165°; leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin (R., Cr., *Bl.* [3] **29**, 239; *B.* **36**, 33).

4'-Chlor-2.4.x.x-tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_6O_8N_5Cl$. *B.* Durch Nitrieren von 4'-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin (R., Cr., *Bl.* [3] **29**, 239; *B.* **33**, 33). — Gelbe Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 182—183°.

2.4-Dichlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_4N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (R., Cr., *Bl.* [3] **29**, 239; *B.* **36**, 33). — Gelbe Nadeln (aus verd. Aceton). F: 166°. Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, Chloroform, CS_2, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin.

2.4-Dichlor-2'.4'.x.x-tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_5O_8N_5Cl_2$. *B.* Durch Nitrieren von 2.4-Dichlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin (R., Cr., *Bl.* [3] **29**, 239; *B.* **36**, 34). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 198°.

4'-Brom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol mit 4.4'-Dibrom-carbanilid (S. 645) im geschlossenen Rohr auf 160—170° (Willgerodt, *B.* **11**, 602). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 152—153°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther; unlöslich in verd. Salzsäure.

2.4.2'-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (40° Bé), vermischt mit dem 5-fachen Vol. Eisessig, auf 2.2'- oder 2.4'-Dinitro-diphenylamin (Juillard, *Bl.* [3] **33**, 1185). Neben 2.4.4'-Trinitro-diphenylamin durch Nitrieren von 2.4-Dinitro-diphenylamin (J.). Durch 5-stdg. Erhitzen von 2,5 g 4-Brom-1.3-dinitro-benzol mit 1,4 g 2-Nitro-anilin und 8 g Alkohol auf 175° (J.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 183—184°. Löslich in kaltem Aceton zu 1,45%, in Eisessig von 20° zu 0,275%, in Toluol von 20° zu 0,337%.

2.4.3'-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und 3-Nitro-anilin in Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (Austen, *B.* **7**, 1250). Beim 4—5-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, 3-Nitro-anilin, Alkohol und MgO im geschlossenen Rohr auf 200° (Willgerodt, *B.* **9**, 1178). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 189° (A.), 194—195° (W.). Schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Eisessig (W.). — Gibt beim Erwärmen mit mäßig verdünntem wäßrigem Schwefelnatrium 2.6-Diamino-phenazin (Syst. No. 3745) (Kalle & Co., D. R. P. 148113; *C.* **1904 I**, 414).

2.4.4'-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und 4-Nitro-anilin (Austen, *B.* **7**, 1250). Neben 2.4.2'-Trinitro-diphenylamin beim Nitrieren von 2.4-Dinitro-diphenylamin mit Salpetersäure (40° Bé), vermischt mit dem 5-fachen Vol. Eisessig (Juillard, *Bl.* [3] **33**, 1182; vgl. auch Höchster Farbw., D. R. P. 105632; *C.* **1900 I**, 381). Entsteht in theoretischer Ausbeute beim Behandeln von 4.4'-Dinitro-diphenylamin mit dem genannten Nitriergemisch (J.). — Citronengelbe Nadeln (aus Toluol, Alkohol oder Eisessig). F: 181° (Au.), 188—189° (J.). Löslich in Eisessig von 21,1° zu 0,42%, in Aceton von 17° zu 3,01%, in Toluol von 21° zu 0,338% (J.). — Läßt sich durch Behandeln mit Eisessig-Salpetersäure in Gegenwart von 10% Diphenylnitrosamin in 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin überführen (J., *Bl.* [3] **33**, 1186). Gibt durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien schwarze Baumwollfarbstoffe (H. F.).

2-Chlor-4.2'.4'-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Chlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin (= 2'-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin, S. 751) (Reverdin, Crépieux, *Bl.* [3] **29**, 238; *B.* **36**, 32). Beim Chlorieren von 4.2'.4'-Trinitro-diphenylamin in Eisessiglösung mit $NaClO_3$ und Salzsäure (R., C.). — Gelbe Prismen (aus verd. Aceton). F: 165—166°.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus N-Acetyl-diphenylamin und Diacetyl-orthosalpetersäure (Bd. II, S. 171) (Pictet, *Arch. Sciences physiques nat., Genève* [4] **16**, 201; *C.* **1903 II**, 1109). Bei allmählichem Eingießen von 3—5 Tln. Salpetersäure in eine erhitzte Lösung von 1 Tl. Diphenylnitrosamin in 10 Tln. Eisessig (Gnehm, Wyss, *B.* **10**, 1319). Beim Erhitzen von 2.2'-, 2.4'-, 4.4'- oder 2.4-Dinitro-diphenylamin mit einem Gemisch von Salpetersäure (40° Bé) und dem 5-fachen Vol. Eisessig unter Zusatz von 10% Diphenylnitrosamin; die besten Resultate gibt 4.4'-Dinitro-diphenylamin (Juillard, *Bl.* [3] **33**, 1186). Bei 1/2-stdg. Erhitzen gleicher Teile 2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester und KOH mit Alkohol (Hager, *B.* **17**, 2629). — Rotbraune Blättchen (aus Alkohol), gelbe Nadeln und Prismen (aus Eisessig). F: 199° (J.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Toluol, löslich in Aceton von 17° zu 2,26% (J.). Löst sich in heißer Natronlauge mit scharlachroter Farbe (G., W.), und entwickelt beim Erwärmen damit Ammoniak (H.).

N-Methyl-N-phenyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen molekularer Mengen von Methylanilin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf dem Wasserbade (Reitzenstein, *J. pr.* [2] **68**, 255). Durch Erhitzen eines Gemenges von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Dimethylanilin oder Methylanilin und etwas $ZnCl_2$ (Leymann, *B.* **15**, 1235). — Rote Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Monoklin prismatisch (Jaeger, *Z. Kr.* **42**, 362; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 52). F: 166° (J.), 167° (L.). D^{10}: 1,406 (J.).

x.x-Dibrom-2.4-dinitro-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_9O_4N_3Br_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 2.4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin mit Eisessig und Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (Leymann, *B.* **15**, 1236). — Hellgelbe, viereckige Täfelchen. F: 194°.

2.4.2'.4'-Tetranitro-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_9O_8N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Zufügen von 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) zu 2 Tln. 2.4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin, welches in 12 Tln. Eisessig suspendiert ist (NIETZKI, RAILLARD, *B.* 31, 1461). — Gelbe Blätter (aus Alkohol oder Eisessig). F: 210°.

2.4-Dinitro-N-äthyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Äthylanilin in Gegenwart von Natriumacetat (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* 1904 I, 1570). Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Äthylanilin in siedendem Alkohol (MULDER, *R.* 25, 108). — Rote Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 363; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 53). F: 95° (M.), 97,5° (D., U.). D^{10}: 1,364 (J.). Schwer löslich in heißem Wasser und Äther, löslich in Eisessig, Alkohol und Ligroin, leicht löslich in Benzol. Färbt H_2SO_4 dunkelrot (D., U.).

2.4-Dinitro-N-propyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 23-stdg. Erhitzen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol, Propylanilin und Natriumacetat unter Druck auf 100° (MULDER, *R.* 25, 112). — Braune, grün glänzende Tafeln. F: 73° bis 74°. Leicht löslich in Aceton, Benzin, Essigsäure, warmem Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther.

Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil] $C_{11}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. desmotrope Formen, z. B. $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Alkali auf die wäßr. Lösung von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) (ZINCKE, *A.* 330, 362; Z., HEUSER, MÖLLER, *A.* 333, 302). — Rote, anscheinend rhombische Krystalle (aus Aceton). F: 180° (Zers.); löslich in heißem Aceton, heißem Eisessig, sonst schwer löslich; in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich (Z., H., M.). — Bei andauerndem Kochen mit Alkohol entsteht Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-äther und Pyridin (Z., H., M.; vgl. SPIEGEL, *B.* 34, 3021). Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer oder mit Permanganat in alkal. Lösung entsteht 2.4-Dinitro-anilin (Z., H., M.). Bei der Einw. von Chlor (in essigsaurer Lösung) entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_5N_3Cl_3$ (s. u.) (Z., H., M.). HCl bei Ausschluß von Wasser bewirkt Rückverwandelung in N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Z.; Z., H., M.). Wäßrige Salzsäure dagegen spaltet in 2.4-Dinitro-anilin und eine Verbindung, welche mit Anilin Glutacondialdehyd-dianil (S. 204) liefert (Z.; Z., H., M.). Bei der Einw. von Anilin entsteht Glutacondialdehyd-dianil (Z.; Z., H., M.).

Verbindung $C_{11}H_{10}O_5N_3Cl_3$. *B.* Aus Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil] bei der Einw. von Chlor in Eisessig (Z., H., M., *A.* 333, 310). — Amorphes, stark elektrisches, gelbes Pulver. Sintert bei 65°, schmilzt unter Zersetzung bei 95—100°. In verd. Natronlauge mit brauner Farbe löslich, durch Säure wieder fällbar. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe unter Entwicklung von HCl und Chlor.

Glutacondialdehyd-methylimid-[2.4-dinitro-anil] $C_{12}H_{12}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen, z. B. $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 3 Tln. N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) in 10 Tln. Wasser bei Zusatz von 10 Tln. einer 10%igen Methylaminlösung (ZINCKE, WÜRKER, *A.* 341, 369). — Brauner Niederschlag. — Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Anilin in Alkohol entsteht unter Abspaltung von Methylamin und 2.4-Dinitro-anilin Glutacondialdehyd-dianil (S. 204). Beim Kochen mit 10%iger Salzsäure entsteht Methylpyridiniumchlorid. — $C_{12}H_{12}O_4N_4 + HCl$. Rote, metallisch glänzende Blättchen oder Täfelchen (aus Alkohol + Salzsäure). F: 120—121° (Zers.). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Wasser. — $2C_{12}H_{12}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Hellrotes krystallinisches Pulver. F: ca. 150° (Zers.).

Glutacondialdehyd-äthylimid-[2.4-dinitro-anil] $C_{13}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen, z. B. $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid und Äthylamin in wäßr. Lösung (Z., W., *A.* 341, 371). — $C_{13}H_{14}O_4N_4 + HCl$. Rote, metallisch glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 105° (Zers.). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Wasser.

Äthylendiaminderivat des Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anils] $C_{24}H_{22}O_8N_8 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot CH_2-]_2$ bezw. desmotrope Formen, z. B. $[(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid und Äthylendiamin in wäßr. Lösung (Z., W., *A.* 341, 371). — $C_{24}H_{22}O_8N_8 + 2HCl$. Rote Krystalle. F: 131—133° (Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Chlorglutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anil] $C_{11}H_8O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CHCl \cdot CHO$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CCl:CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Chlorglutacondialdehyd (Bd. I, S. 803) und 2.4-Dinitro-anilin in Eisessig (bei Gegenwart von konz. Salzsäure (ZINCKE, *A.* 339, 200). — Dunkelrote Kryställchen (aus Aceton). F: 180° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in heißem

Essigsäureanhydrid. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig + Chlorwasserstoff N-[2.4-Dinitro-phenyl]-chlorpyridiniumchlorid.

2.6-Dichlor-chinon-[2.4-dinitro-anil]-(4) $C_{12}H_5O_5N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : C_6H_2Cl_2 : O$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1846) bezw. 3.5-Dichlor-2'.4'-dinitro-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) durch $NaClO_3$ und Salzsäure in 90%iger Essigsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **29**, 1054; *B.* **36**, 3262). Beim Chlorieren von 3-Chlor-2'.4'-di-nitro-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) sowie von 4-Methoxy- und 4-Äthoxy-2'.4'-dinitro-diphenylamin (Syst. No. 1846) (R., C.). — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Eisessig, Benzol oder Ligroin); im pulverisiertem Zustand stark elektrisch. F: 219—220°. Ziemlich löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig; schwer löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. — Wird durch SO_2, Erwärmen mit einer konz. Lösung von Natriumacetat oder Soda und am besten durch tagelanges Stehen seiner Auflösung in konz. Schwefelsäure in 3.5-Dichlor-2'.4'-dinitro-4-oxy-diphenylamin umgewandelt. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 200° spaltet sich die Verbindung in 2.6-Dichlor-chinon und 2.4-Dinitro-anilin.

2.3.5-Trichlor-chinon-mono-[2.4-dinitro-anil] $C_{12}H_4O_5N_3Cl_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N : C_6HCl_3 : O$. *B.* Durch gleichzeitige Chlorierung und Oxydation von 2'.4'-Dinitro-4-amino-diphenylamin in Eisessig durch einen großen Überschuß von $NaClO_3$ und HCl (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **29**, 1058; *B.* **36**, 3265). Durch gleichzeitige Chlorierung und Oxydation des 3.2'.4'-Trinitro-4-amino-diphenylamins mit Natriumchlorat und HCl in 90% essigsaurer Lösung, neben einem tetrachlorierten Derivat (REVERDIN, DELÉTRA, *Bl.* [3] **31**, 636; *B.* **37**, 1727). Bei der Einw. von $NaClO_3$ und HCl auf 2-Chlor-2'.4'-dinitro-4-oxy-diphenylamin (R., C., *B.* **36**, 3268). — Gelbe bis orangerote Nadeln (R., Privatmitt.). F: 211° (R., C.). Ziemlich löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, CS_2; unlöslich in Ligroin (R., C.). — Verdünnte Schwefelsäure spaltet beim Erwärmen in Trichlor-chinon und 2.4-Dinitro-anilin (R., C.). Bei längerem Kochen mit Sodalösung entsteht das 2.3.5- bezw. 2.3.6-Trichlor-2'.4'-dinitro-4-oxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) (R., C.).

Essigsäure-[2.4-dinitro-anilid], 2.4-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 10 Tln. Acetanilid in ein abgekühltes Gemisch von 40 Tln. konz. Schwefelsäure und 50 Tln. rauchender Salpetersäure (RUDNEW, *Z.* **1871**, 202; LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **7**, 95). LADENBURG (*B.* **17**, 148) empfiehlt, 60 Tle. konz. Schwefelsäure und 60 Tle. rauchende Salpetersäure anzuwenden. — *Darst.* 10 Tle. Acetanilid werden unter sehr guter Kühlung in ein Gemisch von 40 Tln. Schwefelsäuremonohydrat und 50 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) eingetragen (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 900). Zur Darstellung aus Acetanilid mit konz. Salpetersäure vgl. auch HOLLEMAN, SLUITER, *R.* **25**, 208. — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (R.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol (R.). — Bei der Reduktion mit Eisen und verd. Essigsäure entsteht 2.4-Diamino-1-acetamino-benzol (Syst. No. 1800) (BAYER & Co., D. R. P. 151204, 183843; *C.* **1904** I, 1382; *C.* **1907** I, 1607). Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl 2-Methyl-5-amino-benzimidazol (Syst. No. 3715) (GALLINEK, *B.* **30**, 1911). Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali entstehen braune, schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 126965; *C.* **1902** I, 153).

Trichloressigsäure-[2.4-(?)-dinitro-anilid] $C_8H_4O_5N_3Cl_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Beim Behandeln von Trichloracetanilid mit konzentrierter, kochender Salpetersäure (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* [2] **21**, 399). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Alkohol, Äther; löslich in Natronlauge.

Essigsäure-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-amid, 2.4.2'.4'-Tetranitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_9O_9N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus N-Acetyl-diphenylamin und Diacetyl-orthosalpetersäure, neben 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin (PICTET, *Arch. Scienc. physiques nat., Genève* [4] **16**, 201; *C.* **1903** II, 1109). — F: 197°.

N.N-Diacetyl-2.4-dinitro-anilin, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 10-stdg. Erhitzen von 2.4-Dinitro-acetanilid mit Essigsäureanhydrid auf 200° (ULFFERS, v. JANSON, *B.* **27**, 95, 101). — Krystalle. F: 112—113°.

Benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dinitro-anilin mit Benzoylchlorid auf 160—180° (KYM, *B.* **32**, 2178). — Nadeln (aus Eisessig oder Xylol). F: 201—202° (K.), 220° (MUTTELET, *Bl.* [3] **19**, 519). Leicht löslich in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln (M.).

4-Brom-benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_8O_5N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. Als solches ist möglicherweise die S. 267 als x.x-Dinitro-[4-brom-benzoesäure-anilid] aufgeführte Verbindung anzusehen.

3-Nitro-benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_8O_7N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Nitrieren von Benzoesäure-[2-nitro-anilid] oder von Benzoesäure-[4-nitro-anilid] (HÜBNER, v. SCHWARZ, *B.* **10**, 1708). — F: 165°.

4-Nitro-benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_8O_7N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Nitrieren von in konz. Schwefelsäure gelöstem [4-Nitro-benzoesäure]-anilid (S. 268) mit Salpeterschwefelsäure bei + 5 bis + 10° (Höchster Farbw., D. R. P. 70862; *Frdl.* 3, 34). Durch Erhitzen von 2.4-Dinitro-anilin mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 210° (Kym, *B.* 32, 2179). — Blaßgelbe Nädelchen (aus viel Eisessig oder Aceton + Wasser). F: 195—196° (K.). Löslich in Eisessig und Essigester, unlöslich in Alkohol und Äther (H. F.). — Liefert bei der Reduktion mit Fe + HCl 4-Amino-benzoesäure-[2.4-diamino-anilid] (Syst. No. 1905) (H. F.). Mit $SnCl_2$ + HCl entsteht 5-Amino-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3747) (K.).

Oxalsäure-mono-[2.4-dinitro-anilid], [2.4-Dinitro-phenyl]-oxamidsäure, 2.4-Dinitro-oxanilsäure $C_8H_5O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oxanilsäure mit viel überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) (Perkin, *Soc.* 61, 468). — Tafeln. F: 176° bis 178° (Zers.) (P.). Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Essigsäure (P.). — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl entsteht 6-Amino-2.3-dioxy-chinoxalin (Syst. No. 3774) (Gallinek, D. R. P. 77348; *Frdl.* 4, 1151).

Oxalsäure-bis-[2.4-dinitro-anilid], N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-oxamid, 2.4.2'.4'-Tetranitro-oxanilid $C_{14}H_8O_{10}N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Auflösen von Oxanilid in roter, rauchender Salpetersäure (Mixter, Walther, *Am.* 9, 356; Perkin, *Soc.* 61, 460). — Nadeln (aus überschüssiger rauchender Salpetersäure). Schmilzt oberhalb 270° (P.), bei 300° (M. W.). Schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig (M., W.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure das Diamino-dibenzimidazolyl der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4177) (Gallinek, D. R. P. 74058; *Frdl.* 3, 35).

$H_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot C <^{N}_{NH}> C_6H_3 \cdot NH_2$

2.4-Dinitro-carbanilsäure-methylester, $C_8H_7O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbanilsäuremethylester und Salpetersäure (D: 1,46) (van Romburgh, *R.* 10, 136). — Hellgelbe Nadeln. F: 127°. Sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester, [2.4-Dinitro-phenyl]-urethan $C_9H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Lösen von Carbanilsäureäthylester in Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte (van Romburgh, *R.* 10, 141). Beim Eintragen von 2- oder 4-Nitro-carbanilsäureester in Salpetersäure (D: 1,53) (Hager, *B.* 17, 2629). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°; schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol (H.). — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in CO_2, NH_3 und 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin (H.). Mit Schwefelammonium entsteht 4-Nitro-2-amino-carbanilsäure-äthylester (Syst. No. 1755) (H.). Mit Sn + HCl entsteht Aminophenylenharnstoff $H_2N \cdot C_6H_3 <^{NH}_{NH}> CO$ (Syst. No. 3774) (H.).

Als Dinitro-carbanilsäure-äthylester wurde von Losanitsch (*B.* 10, 691) eine Verbindung vom Schmelzpunkt 210° beschrieben, welche durch Einw. von Salpetersäure auf einen Monothiocarbanilsäureäthylester erhalten worden war.

N-Methyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus 7,5 g N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff in konz. Schwefelsäure mit 9,6 g Äthylnitrat bei —8° (Scholl, Holdermann, *A.* 345, 383). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Sintern unter Zersetzung bei 206—207°. Gelbrot löslich in Natronlauge.

N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff, 2.4.2'.4'-Tetranitro-carbanilid $C_{13}H_8O_9N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer vorher erwärmten und wieder erkalteten Lösung von Carbanilsäuremethylester in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,45), vermischt mit konz. Schwefelsäure (Hentschel, *J. pr.* [2] 34, 426). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Carbanilid (Losanitsch, *B.* 11, 1541), Diphenylguanidin oder Thiocarbanilid (Lo., *B.* 10, 691; *Bl.* [2] 32, 170). — Gelbe Nadeln (aus konz. Salpetersäure), die oberhalb 200° schmelzen (Lo., *B.* 10, 690). Krystallisiert nach Hentschel aus Alkohol in Blättchen oder Prismen, die bei 189° schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther (Lo., *B.* 10, 690). — Erhitzt man 2.4.2'.4'-Tetranitro-carbanilid mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr (He.) oder kocht man das Kaliumsalz mit Wasser (Lo., *B.* 11, 1540), so entsteht 2.4-Dinitro-anilin. — Verbindet sich mit Basen (Lo., *B.* 11, 1541). — $K_2C_{13}H_6O_9N_6$. *B.* Beim Kochen von 2.4.2'.4'-Tetranitro-carbanilid mit alkoh. Kali (Lo., *B.* 11, 1539). Grünes Krystallpulver, nicht ganz rein erhalten; löslich in Alkohol mit gelber Farbe unter Zersetzung.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Kniphorst, *R.* 44, 716.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-guanyl-guanidin, **ω-[2.4-Dinitro-phenyl]-biguanid** $C_8H_9O_4N_7 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. B. Aus 10 g ω-[4-Nitro-phenyl]-biguanid-sulfat, gelöst in wenig konz. Schwefelsäure und 3 ccm Salpetersäure (D: 1,51) bei 75—80° (HERMANN, *M.* **26**, 1029). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 193°. Leicht löslich in Alkohol und Äther sowie in ammoniakalischem heißem Wasser. Die orangegelbe alkoh. Lösung wird durch einige Tropfen Lauge tiefrot. — Mit verd. Schwefelsäure entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 160—170° 2.4-Dinitro-anilin. — $2C_8H_9O_4N_7 + H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). F: 234°.

N-Methyl-2.4-dinitro-carbanilsäure-methylester $C_9H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Eintragen des N-Methyl-carbanilsäure-methylesters (S. 417) in Salpeterschwefelsäure (VAN ROMBURGH, *Verslagen der Zittingen der Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wis-en natuurk. Afd.* **9**, 444). — Blättchen oder Täfelchen (aus Xylol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 28; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 256). F: 98°; D^{14}: 1,506 (J.).

N-Methyl-2.4-dinitro-carbanilsäure-äthylester, Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-urethan $C_{10}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Eintragen des N-Methyl-carbanilsäure-äthylesters (S. 417) in Salpetersäure (v. R.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Monoklin prismatisch (J., *Z. Kr.* **42**, 30; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 258). F: 112°; D^{19}: 1,461 (J.).

N-Phenyl-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus Phenylcyanamid (S. 368) und 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) bei 100° (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 533). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in Benzol, schwer in Äther. — Gibt bei der Spaltung mit Alkalien 2.4-Dinitro-diphenylamin.

N.N'-Diphenyl-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{14}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N \cdot (C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von 2.4-Dinitro-phenol und Carbodiphenylimid (S. 449) in Benzol-Lösung (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 528). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 134—135°. Leicht löslich in Benzol, weniger löslich in Alkohol, kaum in Wasser. Die alkoh. Lösung färbt sich mit NaOH blutrot und scheidet beim Ansäuern oder beim Verdünnen mit Wasser 2.4-Dinitro-diphenylamin ab.

2.4-Dinitro-anilinoessigsäure, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-glycin $C_8H_7O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim 2-stdg. Erhitzen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol mit Glycin in wäßr. Pyridin auf 180—190° (SANNA, *G.* **34** II, 222). — Goldgelbe Schuppen (aus Wasser und Alkohol). F: 112°. Löslich in Alkohol, Wasser, Äther, Essigsäure, schwer löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in CS_2. — Die Salze explodieren bei raschem Erhitzen auf hohe Temperatur. — $AgC_8H_6O_6N_3$. Rosafarbene Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 240°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Bariumsalz. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Alkohol. — Bleisalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr explosiv.

[x.x-Dinitro-4-tert.-butyl-phenoxy]-essigsäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_{18}H_{17}O_{10}N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C(CH_3)_3$. B. Beim Auflösen von 4-tert.-Butyl-phenoxy-essigsäure-anilid (S. 482) in rauchender Salpetersäure (BRADLEY, KNIFFEN, *Am.* **19**, 74). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 135—140°. Nicht sehr löslich in Äther oder Alkohol. — Alkoholisches Kali spaltet 2.4-Dinitro-anilin ab.

α oder **β-[2.4-Dinitro-anilino]-isobuttersäure** $C_{10}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung von α-[2.4-Dinitro-anilino]-isobuttersäure-nitril mit Salzsäure (D: 1,19) (MULDER, *R.* **26**, 186). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 190—191° unter leichter Zersetzung von 175° an. Löslich in Äther, ziemlich löslich in Aceton und Essigsäure, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und in Wasser.

α oder **β-[2.4-Dinitro-anilino]-isobuttersäure-amid** $C_{10}H_{12}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 20 g α oder β-Anilino-isobuttersäure-amid (S. 496), 50 ccm Essigsäure und 150 ccm Salpetersäure (D: 1,40) (MULDER, *R.* **26**, 185). Aus α-[2.4-Dinitro-anilino]-isobuttersäure-nitril mit konz. Schwefelsäure (M.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 155°. Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Essigsäure, schwer in Chloroform und warmem Benzin, unlöslich in Wasser. Wird aus seiner Lösung in konz. Schwefelsäure mit Wasser unverändert gefällt.

α-[2.4-Dinitro-anilino]-isobuttersäure-nitril $C_{10}H_{10}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. B. Aus α-Anilino-isobuttersäure-nitril (S. 496) mit Salpetersäure (D: 1,40) (MULDER, *R.* **26**, 183). — Gelbe Blättchen (aus Essigsäure). F: 157°. Leicht löslich in warmer Essigsäure, warmem Benzin, in Aceton und Chloroform, schwer in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Mit konz. Schwefelsäure entsteht 2.4-Dinitro-anilin und α oder β-[2.4-Dinitro-anilino]-isobuttersäure-amid.

N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äthylendiamin $C_{14}H_{12}O_8N_6 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in Alkohol mit Äthylendiamin (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 202). Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-anisol mit überschüssigem Äthylendiamin und Alkohol auf dem Wasserbade (J.). Beim Nitrieren von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) in Eisessig mit konz. Salpetersäure, neben einer bei 85° schmelzenden isomeren Verbindung (S. 543) (MILLS, *Soc.* **77**, 1020). Entsteht auch beim Kochen der Lösung der bei 85° schmelzenden isomeren Verbindung in Aceton (M.). — Gelbe Körner (aus Nitrobenzol). F: 302—303° (J.), 307—308° (korr.) (M.). Wenig löslich in kaltem Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol (J.).

1-Dimethylamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dinitro-anil] $C_{13}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Tl. N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) in 5 Tln. Wasser mit 5 Tln. 10%iger Dimethylaminlösung (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **341**, 374). — Bei der Einw. von Anilin entsteht Glutacondialdehyd-dianil (S. 204). Dimethylamin führt in das Chlormethylat des Methylimids des 1-Dimethylamino-pentadien-(1.3)-als-(5) (Bd. IV, S. 326) über. — $C_{13}H_{14}O_4N_4 + HCl$. Hellrote Nädelchen. F: 116—117° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; unlöslich in Äther. — $2C_{13}H_{14}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelrotes krystallinisches Pulver.

1-Diäthylamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dinitro-anil] $C_{15}H_{18}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Z., W., *A.* **341**, 375). — $C_{15}H_{18}O_4N_4 + HCl$. Rote Nadeln (aus Aceton). F: ca. 170° (Zers.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Über Verbindungen der Zusammensetzung $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot R$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot R$ bezw. desmotrope Formen s. S. 753.

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_{11}O_6N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim vorsichtigen Eingießen von p-Toluolsulfonsäure-anilid (S. 567) in 4 Tle. kalter rauchender Salpetersäure (D: 1,518) (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1048; *B.* **34**, 3000). — Farblose Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 219°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure bei 50—60° 2.4-Dinitro-anilin.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_8N_4S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-anilid (S. 567) beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,518) unter Kühlung bezw. beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (D: 1,34) (RE., C., *Bl.* [3] **25**, 1049; *B.* **34**, 3001). — Farblose Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 214°. Löslich in Chloroform, Essigsäure, schwer löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin, etwas löslich in heißem Wasser. — Ziemlich beständig gegen konz. Salzsäure. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure 2.4-Dinitro-anilin. — Kaliumsalz. Gelbe Täfelchen (aus Wasser).

N-Nitroso-N-methyl-2.4-dinitro-anilin, Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_5N_4 = (O_2N)_2\cdot C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung von N-Methyl-2.4-dinitro-anilin in Alkohol (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2530) oder Eisessig (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 11). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 83—85° (B., M.), 85—86° (ST., H.). Ziemlich schwer löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin, sonst leicht löslich (B., M.). Beim Aufbewahren nicht absolut reiner Präparate wird salpetrige Säure abgegeben unter Rückbildung von Methyldinitroanilin (B., M.). Die Nitrosogruppe ist leicht, z. B. durch heißen Eisessig, abspaltbar (ST., H.). Bei Einw. von α-Naphthylamin in Alkohol entsteht Aminoazonaphthalin (Syst. No. 2180) und N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (B., M.).

N-Nitroso-N-äthyl-2.4-dinitro-anilin, Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und roher Salpetersäure) in die alkoh. Lösung von N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2531). — Goldgelbe Blättchen. F: 51,5—52,5°.

N.2.4-Trinitro-anilin, 2.4-Dinitro-phenylnitramin, 2.4-Dinitro-diazobenzolsäure $C_6H_4O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

2.5-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Dinitroacetanilids mit konz. Schwefelsäure auf 110° (WENDER, *R. A. L.* [4] **5** I, 540, 545; *G.* **19**, 226, 232; *J.* **1889** I, 775). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (W.). Reichlich löslich in Alkohol (W.). — Gibt bei der Bromierung 4-Brom-2.5-dinitro-anilin und 4.6-Dibrom-2.5-dinitro-anilin (BLANKSMA, *R.* **28**, 98).

N-Methyl-2.5-dinitro-anilin $C_7H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N.N-Dimethyl-2.5-dinitro-anilin mit CrO_3 und Essigsäure (VAN ROMBURGH, *R.* **8**, 253). — Nadeln. F: 161°.

N.N-Dimethyl-2.5-dinitro-anilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylanilin, gelöst in viel konz. Schwefelsäure, und 2 Mol.-Gew. Salpetersäure, neben N.N-Di-

methyl-3.4-dinitro-anilin (VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 253). Aus N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin und verd. Salpetersäure (D: 1,2), neben N.N-Dimethyl-3.4-dinitro-anilin (VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 253; **6**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 122). F: 112° (VAN R.). D^{18}: 1,395 (J.).

N.N-Diäthyl-2.5-dinitro-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 135; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 209). F: 74°; D^{18}: 1,362 (J.).

Essigsäure-[2.5-dinitro-anilid], 2.5-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man nitriert 10 g 3-Nitro-acetanilid mit einem eiskalt gehaltenen Gemisch aus 60 ccm Salpetersäure (D: 1,52) und 60 ccm konz. Schwefelsäure, läßt 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt auf Eis, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus und krystallisiert aus heißem Alkohol um; es scheidet sich zunächst 2.3-Dinitro-acetanilid aus; die Mutterlauge hiervon dampft man unter Entfernung des abgeschiedenen 2.3-Dinitro-acetanilids weitgehend ein, versetzt mit Wasser und kocht die gefällten Krystalle 1 Stde. mit überschüssigem Acetylchlorid; das in heißem Alkohol gelöste Acetylierungsprodukt liefert beim Abkühlen nochmals 2.3-Dinitro-acetanilid, ferner unreines 2.5-Dinitro-acetanilid in Form von Nadeln und unreines 3.4-Dinitro-acetanilid in Form von Warzen; man trennt auf mechanischem Wege und reinigt die beiden Dinitroacetanilide durch fraktionierte Krystallisation (WENDER, *R. A. L.* [4] **5** I, 539; *G.* **19**, 225, 228, 232; *J.* **1889** I, 775; vgl. KAUFMANN, HÜSSY, *B.* **41**, 1740). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°; reichlich löslich in Alkohol (W.). — Beim Kochen mit Kali entweicht NH_3 (W.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2.5-Dinitro-anilin (W.).

2.6-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Jod-1.3-dinitro-benzol mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 170—180° (KÖRNER, *G.* **4**, 324; *J.* **1875**, 345). Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-anisol (Bd. VI, S. 257) mit wäßr. Ammoniak auf 130—135° (SALKOWSKI, *A.* **174**, 273). Beim Erhitzen von [2.6-Dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 451) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 80—100° (KUMPF, *A.* **224**, 118). Aus 2-Nitro-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) und Salzsäure in äther. Lösung (HOFF, *A.* **311**, 108). Aus dem Kaliumsalz der 2.6-Dinitro-anilin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (ULLMANN, *A.* **366**, 105). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137,8° (Kö.), 138° (SA.), 141—142° (KU.). Löslich in heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin (M.). 1 Tl. löst sich in 192 Tln. 95%/igem Alkohol bei 21° (SA.). — Liefert beim Erhitzen mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130° 1.3-Dinitro-benzol (SA.). Gibt mit der Lösung von Nitrosylsulfat in konz. Schwefelsäure eine Diazoverbindung, die mit β-Naphthol einen unlöslichen Monoazofarbstoff liefert (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211806; *C.* **1909** II, 395). Zeigt weder die für Dinitraniline charakteristische Rotfärbung mit alkoh. Kalilauge, noch gibt es nach der Reduktion Eurhodinreaktion mit Phenanthrenchinon (HOFF). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 102530; *C.* **1999** I, 1259).

N-Methyl-2.6-dinitro-anilin $C_7H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben N-Methyl-2.4-dinitro-anilin bei der Umlagerung des Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitramins (S. 697) durch Säuren (BAMBERGER, VOSS, *B.* **30**, 1257). — F: 106°.

N-Phenyl-2.6-dinitro-anilin, 2.6-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von rohem 2-Jod-1.3-dinitro-benzol mit Anilin und Umkrystallisieren des Produktes aus Alkohol, wobei sich beigemischtes 2.4-Dinitro-derivat zuerst ausscheidet (KEHRMANN, KAISER, *B.* **38**, 3779). — Rote Säulen. F: 106°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Eisessig und heißem Alkohol.

Essigsäure-[2.6-dinitro-anilid], 2.6-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dinitro-anilin mit Acetylchlorid (SALKOWSKI, *B.* **10**, 1695). — Nadeln (aus Eisessig). F: 197°.

3.4-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Dinitro-acetanilid mit konz. Schwefelsäure auf 110° (WENDER, *G.* **19**, 233; *J.* **1889** I, 775). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 154°; leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther (W.). — Beim Kochen mit Kalilauge entweicht NH_3 (W.). Gibt bei der Bromierung 6-Brom-3.4-dinitro-anilin (BLANKSMA, *R.* **28**, 102).

N.N-Dimethyl-3.4-dinitro-anilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Nitrit und HCl auf N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **37**, 2615 Anm.; K., Privatmitt.). Weitere Bildungen s. im Artikel N.N-Dimethyl-2.5-dinitro-

anilin S. 757. — Nadeln und Blättchen (aus Aceton + Ligroin oder aus Benzol + Ligroin). Rhombisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 120). F: 174—175° (K., B.), 176° (VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 253). D: 1,423 (J.). — Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,36) in der Kälte entstehen N.N-Dimethyl-2.4.5-trinitro-anilin und N.N-Dimethyl-2.3.4-trinitro-anilin (VAN R., *R.* **8**, 253). Durch Einw. von Ammoniak entsteht N¹.N¹-Dimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.3) (Syst. No. 1765) (VAN R., *R.* **14**, 69).

N.N-Diäthyl-3.4-dinitro-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. F: 95° (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 129). Existiert in zwei heteromorphen Modifikationen. Die (stabile) α-Modifikation krystallisiert in zinnoberroten Krystallen (aus Aceton). Monoklin prismatisch. D^{17}: 1,342; sie geht beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder beim Erhitzen bis nahe auf den Schmelzpunkt teilweise in die labile Modifikation über. Die (labile) β-Modifikation krystallisiert in hellgelben Blättchen (aus Methylalkohol). Rhombisch. D^{18}: 1,322; sie geht bei intensiver Belichtung mit weißem Licht in die stabile Modifikation über (J.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 207).

Verbindung von N.N-Diäthyl-3.4-dinitro-anilin mit N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 + C_{10}H_{13}O_4N_3$. Orangefarbene Blättchen und Prismen (aus Alkohol + Aceton). Monoklin prismatisch. F: 59°. D^{15}: 1,324; färbt sich am Licht rot (J., *Z. Kr.* **40**, 132; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 208).

Essigsäure-[3.4-dinitro-anilid], 3.4-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-acetanilid in Schwefelsäuremonohydrat durch Nitrierung mit einer Lösung von KNO_3 in Schwefelsäuremonohydrat bei höchstens 5° (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3095). Als Hauptprodukt bei der Nitrierung von 3-Nitro-acetanilid mit Acetylnitrat (PICTET, KHOTINSKY, *B.* **40**, 1165). Zur Bildung aus 3-Nitro-acetanilid vgl. ferner den Artikel 2.5-Dinitro-acetanilid (S. 758). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol) (WENDER, *G.* **18**, 233; *J.* **1888** I, 775), fast farblose Nadeln (aus Wasser) (WITT, WITTE). F: 144° (WE.), 144—145° (WITT, WITTE). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (WE.). — Konzentrierte Schwefelsäure spaltet 3.4-Dinitro-anilin ab (WE.).

3.5-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzazid (Bd. IX, S. 415) beim Kochen mit Wasser, neben N.N'-Bis-[3.5-dinitro-phenyl]-harnstoff (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 249). Man versetzt eine Lösung von 15 g 1.3.5-Trinitrobenzol in 300 ccm siedendem Alkohol tropfenweise mit 80 ccm einer aus 100 g absolutem Alkohol, 54 g konz. Ammoniak und 5,4 g Schwefelwasserstoff bereiteten Lösung und kocht noch $1^1/_2$ Stdn. lang (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 537; vgl. BADER, *B.* **24**, 1654; DE KOCK, *R.* **20**, 112). Aus 1.3.5-Trinitro-benzol und alkoh. Na_2S_2 (BLANKSMA, *R.* **28**, 112). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 158—159° (FL.), 159° (BA.), 161° (CU., RIE.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol (BA.). — Läßt sich durch Reduktion mit Schwefelammonium in 5-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (Syst. No. 1765) überführen (FL.). Liefert in salzsaurer Lösung beim Einleiten von Chlor 2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-anilin (BL., *R.* **21**, 255). Liefert beim Bromieren in salzsaurer (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 478; vgl. BL., *R.* **21**, 255) bezw. essigsaurer Lösung (BL., *R.* **28**, 103) 2-Brom-3.5-dinitro-anilin und 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-anilin. Läßt sich durch sukzessive Methylierung und Nitrierung in Methyl-pentanitrophenyl-nitramin (S. 772) überführen (BL., *R.* **21**, 266). — Hydrochlorid. Wasserhelle Blättchen. Dissoziiert an feuchter Luft (CU., RIE.).

Essigsäure-[3.5-dinitro-anilid], 3.5-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-anilin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 538; CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 250; BLANKSMA, *R.* **28**, 112). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure oder Wasser). F: 186—187° (FL.), 190° (BL.), 191° (C., R.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther (C., R.).

N.N'-Bis-[3.5-dinitro-phenyl]-harnstoff, 3.5.3'.5'-Tetranitro-carbanilid $C_{13}H_8O_9N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzazid (Bd. IX, S. 415) beim Kochen mit Wasser, neben 3.5-Dinitro-anilin (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* (2) **76**, 249). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 265°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Alkohol.

3.3'.x.x-Tetranitro-carbanilid $C_{13}H_8O_9N_6$ s. S. 707.

5-Chlor-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak beim Erwärmen auf dem Wasserbad (NIETZKI, SCHEDLER, *B.* **30**, 1666). Durch gelindes Erwärmen von 5-Chlor-1.2.4-trinitro-benzol mit NH_3 (N., ZÄNKER, *B.* **36**, 3955). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (N., SCH.).

N - Phenyl - 5 - chlor - 2.4 - dinitro - anilin, 5 - Chlor - 2.4 - dinitro - diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitrobenzol mit Anilin in alkoh. Lösung (NIETZKI, SCHEDLER, *B.* 30, 1667). — Orangerote Nadeln. F: 120°.

4-Chlor-2.6-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak (KÖRNER, *G.* 4, 396; *J.* 1875, 352). Aus 4-Chlor-2.6-dinitro-anisol und alkoh. Ammoniak (Kö.). Beim Chlorieren von 2.6-Dinitro-anilin (Kö.). Bei der Isomerisation von 4-Chlor-2-nitro-diazobenzolsäure (Syst. No. 2219) (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* 30, 1262). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144,7° (Kö.), 144—145° (B., St.). — Geht beim Erwärmen mit Kalilauge rasch in 4-Chlor-2.6-dinitrophenol (Bd. VI, S. 260) über (Kö.).

N-Methyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin $C_7H_6O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf Methyl-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-nitrosamin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* 31, 2534). — Orangefarbene Nadeln. F: 100—100,5°.

N.N-Dimethyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin $C_8H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf in konz. Schwefelsäure gelöstes N.N-Dimethyl-4-chloranilin (PINNOW, *B.* 31, 2986). — Gelbrote, schräg abgeschnittene Prismen (aus Alkohol). F: 111—112°. Sehr wenig löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, sonst leicht löslich.

N - Nitroso - N - methyl - 4-chlor-2.6-dinitro-anilin, Methyl-[4-chlor-2.6-dinitrophenyl]-nitrosamin $C_7H_5O_5N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch 14-stdg. Einleiten von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in die eisgekühlte alkoholische Lösung des N-Methyl-4-chlor-aniline, neben N-Methyl-4-chlor-2-nitro-anilin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* 31, 2533). — Mattgelbweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 99—99,5°.

N-Nitro-N-methyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin, N-Methyl-4-chlor-N.2.6-trinitroanilin, Methyl - [4 - chlor - 2.6 - dinitro - phenyl] - nitramin $C_7H_5O_6N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von N-Methyl-4-chlor-2-nitro-anilin (BLANKSMA, *R.* 21, 274). — F: 100°.

N-Nitro-N-äthyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin, N-Äthyl-4-chlor-N.2.6-trinitroanilin, Äthyl - [4 - chlor- 2.6 - dinitro - phenyl] - nitramin $C_8H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BL., *R.* 21, 274). — F: 76°.

3.4-Dichlor-2(?).6-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Essigsäure-[3.4-dichlor-2(?).6-dinitro-anilid] mit konz. Schwefelsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 336; *A.* 196, 227). — Rote Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 127—128°.

Essigsäure-[3.4-dichlor-2(?).6-dinitro-anilid], 3.4-Dichlor-2(?).6-dinitro-acetanilid $C_8H_5O_5N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 3.4-Dichlor-acetanilid in Salpetersäure (D: 1,52), neben Essigsäure-[3.4-dichlor-(2?)-nitro-anilid] und Essigsäure-[4.5-dichlor-2-nitro-anilid] (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. 11, 334, 335; *A.* 196, 225, 227). — F: 245—246°. Schwer löslich in 50%iger Essigsäure, leichter in Alkohol.

N-Nitro-N-methyl-3.4-dichlor-2.6-dinitro-anilin, N-Methyl-3.4-dichlor-N.2.6-trinitro-anilin, Methyl - [3.4 - dichlor - 2.6 - dinitro - phenyl] - nitramin $C_7H_4O_6N_4Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-4.5-dichlor-2-nitro-anilin durch Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* 21, 420). — Farblose Krystalle. F: 121°.

2.4.6-Trichlor-3.5-dinitro-anilin $C_6H_2O_4N_3Cl_3 = (O_2N)_2C_6Cl_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 3.5-Dinitro-anilin in Salzsäure (BLANKSMA, *R.* 21, 255). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 162°.

4-Brom-2.3-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. *B.* Aus Essigsäure-[4-brom-2.3-dinitro-anilid] durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* 26, 101). — F: 158°.

Essigsäure - [4 - brom -2.3 - dinitro - anilid], 4 - Brom - 2.3 - dinitro - acetanilid $C_8H_6O_5N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäure-[4-brom-3-nitro-anilid] beim Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäure, neben Essigsäure-[4-brom-2.5-dinitro-anilid] (B., *R.* 26, 100). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

6-Brom-2.3-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3-Dinitroanilin beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (B., *R.* 26, 101). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

5-Brom-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 15 II, 588. — *B.* Aus 4.6-Dibrom-1.3-dinitro-benzol und alkoholischem Ammoniak in der Kälte (Kö., *G.* 4, 399; *J.* 1875, 333). — Hellgelbe Nadeln. F: 178,4° (Kö.).

N-Phenyl-5-brom-2.4-dinitro-anilin, 5-Brom-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehen von 4.6-Dibrom-1.3-dinitrobenzol mit wenig Anilin in der Kälte (JACKSON, COHOE, *Am.* 26, 5). — F: 157°. Existiert in einer gelben und einer roten Form. Die gelbe Form wandelt sich beim Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln in die rote um; die rote Form wandelt sich beim Erhitzen auf 135° in die gelbe um. 5-Brom-2.4-dinitro-diphenylamin ist leicht löslich in Benzol, löslich in Toluol und Chloroform, schwer löslich in Äther, Aceton, Alkohol.

6-Brom-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$. *B.* Beim Bromieren von 2.4-Dinitro-anilin (KÖRNER, *G.* 4, 393; *J.* 1875, 350). Beim Erhitzen von N-Methyl-2.4-dinitro-anilin mit Eisessig und Brom (LEYMANN, *B.* 15, 1234). Beim Erhitzen von 4.5-Dibrom-1.3-dinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 110—130° (F. SCHIFF, *M.* 11, 347). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 153—154° (L.). Sublimiert leicht (F. SCH.). — Wird von Äthylnitrit nicht verändert (Kö.). Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3 und 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 261) (Kö.).

N-Methyl-6-brom-2.4-dinitro-anilin $C_7H_6O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-2.4-dinitro-anilin mit Brom (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1996). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 147°. — Gibt mit verd. Kalilauge 6-Brom-2.4-dinitrophenol.

N-Nitro-N-methyl-6-brom-2.4-dinitro-anilin, N-Methyl-6-brom-N.2.4-trinitro-anilin, Methyl-[6-brom-2.4-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_6N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von N-Methyl-2-brom-4-nitro-anilin oder von N-Methyl-6-brom-2.4-dinitro-anilin (BLANKSMA, *R.* 21, 271). — Farblose Krystalle. F: 125°.

4-Brom-2.5-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von 2.5-Dinitro-anilin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (BLANKSMA, *R.* 28, 98). Aus Essigsäure-[4-brom-2.5-dinitro-anilid] durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure (B.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 186°.

N-Phenyl-4-brom-2.5-dinitro-anilin, 4-Brom-2.5-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-1.4-dinitro-benzol beim Erhitzen mit Anilin (JACKSON, CALHANE, *Am.* 28, 463). — Orangerote Prismen (aus Alkohol und Benzol). F: 153—154°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe, die beim Erwärmen braun wird. Heiße Salpetersäure löst zu dunkelorangeroter Flüssigkeit.

Essigsäure-[4-brom-2.5-dinitro-anilid], 4-Brom-2.5-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäure-[4-brom-3-nitro-anilid] beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure, neben Essigsäure-[4-brom-2.3-dinitro-anilin] (BLANKSMA, *R.* 28, 100). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

4-Brom-2.6-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-1.3-dinitro-benzol und alkoholischem Ammoniak bei 100° (AUSTEN, *B.* 9, 919; vgl. indessen HELLER, MEYER, *J. pr.* [2] 72, 200). Durch Kochen von 4-Brom-2.6-dinitro-anisol mit alkoh. Ammoniak (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 73, 688). — Orangerote Schuppen (aus absol. Alkohol). F: 160° (AU., *B.* 9, 919). — Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht 4-Brom-2.6-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 262) (AU., *Amer. Journ. Science* [3] 16, 46).

N-Phenyl-4-brom-2.6-dinitro-anilin, 4-Brom-2.6-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dibrom-1.3-dinitrobenzol mit Anilin (AUSTEN, *B.* 9, 920; vgl. indessen HELLER, MEYER, *J. pr.* [2] 72, 200). — Orangerote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 120° (AU.).

4-Brom-2.6.x'-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von 4-Brom-2.6-dinitro-diphenylamin in rauchende Salpetersäure (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Braungelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 157,5°. Leicht löslich in kochendem Eisessig, schwer in Alkohol.

Benzoesäure-[4-brom-2.6-dinitro-anilid] $C_{13}H_8O_5N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Nitrieren von Benzoesäure-[4-brom-2-nitro-anilid] mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, JOHNSON, *B.* 10, 1710). Beim Eintragen von Benzoesäure-[2.4-dibrom-anilid] in rauchende Salpetersäure (H., J.). — Nadeln. F: 221°.

Oxalsäure-bis-[4-brom-2.6 (?)-dinitro-anilid] $C_{14}H_6O_{10}N_6Br_2 = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Oxalsäure-bis-[4-brom-anilid]

mit 30 Tln. roter, rauchender Salpetersäure (MIXTER, WILLCOX, *Am.* **6**, 362). — Nadeln. F: 285—287°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in kochendem Eisessig. — Konnte durch KOH oder H_2SO_4 nicht verseift werden.

N-Nitro-N-methyl-4-brom-2.6-dinitro-anilin, N-Methyl-4-brom-N.2.6-trinitro-anilin, Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_6N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von N-Methyl-4-brom-2-nitro-anilin (BLANKSMA, *R.* **21**, 273). — F: 110°.

N-Nitro-N-äthyl-4-brom-2.6-dinitro-anilin, N-Äthyl-4-brom-N.2.6-trinitro-anilin, Äthyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_8H_7O_6N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. B. Durch Nitrieren von N-Äthyl-4-brom-2-nitro-anilin (B., *R.* **21**, 273). — F: 85°.

6-Brom-3.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. B. Aus 3.4-Dinitro-anilin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **26**, 102). Beim Verseifen von Essigsäure-[6-brom-3.4-dinitro-anilid] mit konz. Schwefelsäure (B.). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 186°.

Essigsäure-[6-brom-3.4-dinitro-anilid], 6-Brom-3.4-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von Essigsäure-[6-brom-3-nitro-anilid] mit Salpeterschwefelsäure (B., *R.* **26**, 102). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

2-Brom-3.5-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. B. Neben 2.4.6-Tri-brom-3.5-dinitro-anilin beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-anilin in konz. Salzsäure auf dem Wasserbade mit Brom, gelöst in Salzsäure (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **17** I, 478). Aus 3.5-Dinitro-anilin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **26**, 103). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 180° (B.), 181° (Kö., C.); schwer löslich in Alkohol, löslich ohne Veränderung in Salpetersäure (D: 1,38) (Kö., C.). — Läßt sich nicht diazotieren; liefert mit alkoh. Ammoniak bei 150° 3.5-Dinitro-phenylendiamin-(1.2) (Syst. No. 1755) (Kö., C.).

3-Chlor-4-brom-2.6-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3ClBr = (O_2N)_2C_6HClBr \cdot NH_2$. B. Aus 3-Chlor-4-brom-anilin (S. 652) durch konz. Salpetersäure bei 100° (WHEELER, VALENTINE, *Am.* **22**, 273). — Dunkelgelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 169—170°.

4.6-Dibrom-2.3-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$. B. Durch Bromierung von 4-Brom-2.3-dinitro-anilin oder von 6-Brom-2.3-dinitro-anilin (BLANKSMA, *R.* **26**, 101). — F: 100°.

5.6-Dibrom-2.4-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$. B. Aus 4.5.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol durch alkoh. Ammoniak bei 100° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15**, II, 587). Beim Bromieren von 5-Brom-2.4-dinitro-anilin (Kö., C.). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 219°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Essigester, mäßig löslich in Benzol.

4.6-Dibrom-2.5-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-2.5-dinitro-anilin und Brom in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **28**, 101). — F: 140°.

N-Nitro-N-methyl-3.4-dibrom-2.6-dinitro-anilin, N-Methyl-3.4-dibrom-N.2.6-trinitro-anilin, Methyl-[3.4-dibrom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_6N_4Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-4.5-dibrom-2-nitro-anilin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **21**, 415). — Farblose Krystalle. F: 140°. — Liefert mit Methylamin in Alkohol Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-3-methylamino-phenyl]-nitramin (Syst. No. 1765).

N-Nitro-N-äthyl-3.4-dibrom-2.6-dinitro-anilin, N-Äthyl-3.4-dibrom-N.2.6-trinitro-anilin, Äthyl-[3.4-dibrom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_8H_6O_6N_4Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. B. Aus N-Äthyl-4.5-dibrom-2-nitro-anilin und Salpetersäure (D: 1,52) (BL., *R.* **21**, 416). — Farblos. F: 106°.

2.6-Dibrom-3.4-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$. B. Aus 6-Brom-3.4-dinitro-anilin und Brom in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **26**, 102). — Gelbe Krystalle. F: 201°.

2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-anilin $C_6H_2O_4N_3Br_3 = (O_2N)_2C_6Br_3 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Bromierung des 3.5-Dinitro-anilins in salzsaurer Lösung (BLANKSMA, *R.* **21**, 255), neben

2-Brom-3.5-dinitro-anilin (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 17 I, 479). Bei der Bromierung von 2-Brom-3.5-dinitro-anilin mit überschüssigem Brom in essigsaurer Lösung (BLANKSMA, *R.* **26**, 103). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (B., *R.* **21**, 255), 231° (Kö., C.), 235° (B., *R.* **26**, 103).

Essigsäure-[2.4.6-tribrom-3.5-dinitro-anilid], 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-acetanilid $C_8H_4O_5N_3Br_3 = (O_2N)_2C_6Br_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-anilin mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219). — Farblose Nadeln. F: 275°. Schwer löslich in Alkohol.

N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-3.5-dinitro-anilin, N-[2.4.6-Tribrom-3.5-dinitrophenyl]-diacetamid $C_{10}H_6O_6N_3Br_3 = (O_2N)_2C_6Br_3\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von Essigsäure-[2.4.6-tribrom-3.5-dinitro-anilid] mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (B., *C.* **1909** II, 1219). — F: 165°.

N.N-Dimethyl-2.3.4-trinitro-anilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3.4-dinitro-anilin und Salpetersäure (D: 1,36), neben N.N-Dimethyl-2.4.5-trinitro-anilin (VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 253). — Orangefarbene Krystalle (aus Aceton oder Benzol). Rhombisch bisphenoidisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 123; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 201). F: 154° (v. R.). D^{17}: 1,551 (J.).

2.4.5-Trinitro-anilin $C_6H_4O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-acetanilid in Schwefelsäuremonohydrat bei längerer Einw. einer Lösung von KNO_3 in Schwefelsäuremonohydrat bei höchstens +5° (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3095)[1]. — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig).

N.N-Dimethyl-2.4.5-trinitro-anilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3.4-dinitro-anilin und Salpetersäure (D: 1,36), neben N.N-Dimethyl-2.3.4-trinitro-anilin (VAN ROMBURGH, *R.* **9**, 253). — Zinnoberrote Krystalle (aus Aceton und Benzol). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 123; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 201). F: 196° (v. R.). D^{17}: 1,585 (J.).

2.4.6-Trinitro-anilin, Pikramid $C_6H_4O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Zusammenreiben von Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) mit kohlensaurem Ammonium (PISANI, *C. r.* **39**, 853; *A.* **92**, 326). Durch Erhitzen von Pikrinsäure, p-Toluolsulfochlorid, Diäthylanilin und Nitrobenzol auf 120° und Eingießen der Schmelze in verd. Ammoniak (ULLMANN, NADAI, *B.* **41**, 1876). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Pikrinsäure-methyläther (Bd. VI, S. 288) (SALKOWSKI, *B.* **4**, 873). Durch Einwirkung von Ammoniak auf in warmem Alkohol gelöstes Methyl-pikryl-nitrosamin (S. 770) (BAMBERGER, J. MÜLLER, *B.* **33**, 107). Aus Pikrylchlorid und Hydroxylaminhydrochlorid in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (NIETZKI, DIETSCHY, *B.* **34**, 57)[2]. Aus 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 272), Kalilauge und mit wenig überschüssiger Soda neutralisierter Hydroxylaminhydrochloridlösung (MEISENHEIMER, PATZIG, *B.* **39**, 2534; vgl. SCHULTZE, *B.* **29**, 2287). Aus 1.3.5-Trinitro-benzol, Hydroxylamin und Natriummethylat in Methylalkohol (MEI., PA., *B.* **39**, 2539). Durch Nitrierung von 4-Brom-anilin mit Salpetersäure (D: 1,5) unter sorgfältiger Kühlung (HAGER, *B.* **16**, 2578). Aus 2-Nitro- oder 4-Nitro-anilin oder aus Acetanilid in Schwefelsäuremonohydrat mittels einer Lösung von KNO_3 in Schwefelsäuremonohydrat bei höchstens +5° (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3090). — Dunkelgelbe, bläulich schimmernde Tafeln (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **40**, 116; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 181). F: 188° (MEI., PA.; W., W.; U., N.), 190° (J.). D^{14}: 1,762 (J.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (PI.), leicht in heißem Essigester (SCHU.), Benzol und Aceton (U., N.). Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 197; *Ph. Ch.* **69**, 297. Verbindet sich nicht mit Phosphorsäure (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — Läßt sich durch Zinn und Salzsäure bei gemäßigter Reaktion zu 1.2.3.5-Tetraamino-benzol (Syst. No. 1819) reduzieren (NI., HAGENBACH, *B.* **30**, 539; NI., DIET.). Bei energischerer Einw. entsteht 2.4.6-Triamino-phenol (Syst. No. 1854) (HEPP, *A.* **215**, 350) oder auch ein Dioxydiaminobenzol (SALKOWSKI, *A.* **174**, 261). Wird von Schwefelammon in 3.5-Dinitro-1.2-diamino-benzol (Syst. No. 1755) (NORTON, ELLIOT, *B.* **11**, 327; NI., HA.; NI., DIET.) und weiter in 5-Nitro-1.2.3-triamino-benzol (Syst. No. 1800) verwandelt (NI.,

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erhielten VAN DUIN, ROETERS VAN LENNEP, *R.* **39**, 148, bei der Wiederholung dieses Versuches 2.3.4.6-Tetranitro-anilin.

[2]) NIETZKI, DIETSCHY haben ihr Produkt als 2.4.6-Trinitro-phenylhydroxylamin aufgefaßt; es wurde jedoch von BOESCHE (*B.* **56** [1923], 1939) als Pikramid erkannt.

HA.). Salpetrigäther (Bd. I, S. 329) wirkt selbst bei 160° nicht ein (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 187). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Pikrinsäure (PI.). Bleibt bei 6-stdg. Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol unverändert (BLANKSMA, *R.* 20, 414).

Additionelle Verbindungen des Pikramids. — Verbindung mit Ammoniak. Braunschwarz; zersetzt sich an der Luft unter Abspaltung von NH_3 (MEI., PA.). — Verbindung mit Benzol $C_6H_4O_6N_4 + C_6H_6$. Hellgelbe Prismen, die rasch an der Luft verwittern (MERTENS, *B.* 11, 843). — Verbindung mit Toluol $C_6H_4O_6N_4 + C_7H_8$. Bräunliche Nadeln (MER.). — Verbindung mit Naphthalin $C_6H_4O_6N_4 + C_{10}H_8$. Orangegelbe Säulen. F: 168° bis 169° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378). — Verbindung mit Anthracen $C_6H_4O_6N_4 + C_{14}H_{10}$. Rote Nadeln. F: 165—170° (L., PALM). — Verbindung mit α-Naphthol $C_6H_4O_6N_4 + C_{10}H_8O$. Scharlachrote Nadeln (WITT, WITTE). — Verbindung mit β-Naphthol $C_6H_{10}O_6N_4 + C_{10}H_8O$. Rote Nadeln (W., W.). — Verbindung mit Anilin $C_6H_4O_6N_4 + C_6H_7N$ (MER.). Dunkelrote Prismen. F: 123—125° (HEPP, *A.* 215, 359). Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Alkohol (MER.). — Verbindung mit Dimethylanilin $C_6H_4O_6N_4 + C_8H_{11}N$. Schwarzblaue Krystalle. F: 139—141°. Sehr unbeständig (HEPP).

N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_7H_6O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen seines N-Nitrosoderivats (S. 770) auf 70—80° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 33, 108). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) mit (nicht überschüssigem) alkoholischem Methylamin (VAN ROMBURGH, *R.* 2, 105). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 110—111° (v. R.). Sehr leicht löslich in Benzol (v. R.).

N.N-Dimethyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und Pikrylchlorid, beide gelöst in Alkohol (VAN ROMBURGH, *R.* 2, 105). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,52) (REVERDIN, *B.* 40, 2445; *Bl.* [4] 1, 621). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 138°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, wenig löslich in Äther, CS_2, Petroläther und kaltem Alkohol. — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_8H_8O_6N_4 + C_6H_2O_6N_3Cl$. F: 113—114° (v. R.).

N-Äthyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Äthylamin in alkoh. Lösung (VAN ROMBURGH, *R.* 2, 107). Neben anderen Produkten bei der Nitrierung der 4-Diäthylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihres Äthylesters (REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1727). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84° (v. Ro.; RE., DE L.). Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton (v. Ro.).

N.N-Diäthyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Diäthylamin in alkoh. Lösung (VAN ROMBURGH, *R.* 2, 107). — Rote Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* 40, 135; *Groth, Ch. Kr.* 4, 209). F: 163° bis 164° (v. R.). D^{16}: 1,476 (J.). Sehr leicht löslich in Benzol; zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Pikrinsäure und Diäthylamin (v. R.).

N-Propyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_9H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Propylamin in alkoh. Lösung (VAN ROMBURGH, *R.* 4, 191). — Dunkelgelbe Nadeln. F: 59°.

N.N-Dipropyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_{12}H_{16}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Orangerote Krystalle (aus Aceton + Chloroform). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 361; *Groth, Ch. Kr.* 4, 213). F: 38° (J.). D^{16}: 1,373 (J.).

N-Isopropyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_9H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol und Essigsäure). F: 106—107°; leicht löslich in warmem Alkohol, Essigsäure, Aceton, schwer in kaltem Alkohol (MULDER, *R.* 25, 116).

N-Äthyl-N-isopropyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_{11}H_{14}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Pikrylchlorid mit Äthylisopropylamin (Bd. IV, S. 153) in alkoh. Lösung (MULDER, *R.* 25, 114). — Orangefarbene Platten (aus Aceton + Äthylacetat); triklin pinakoidal; D^{19}: 1,407 (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 360; *Groth, Ch. Kr.* 4, 212). Rote Nädelchen und gelbe Plättchen (aus Alkohol oder Alkohol + Essigsäure); die rote Form geht beim Erwärmen auf 90° in die gelbe über (M.). F: 108—109° (M.).

N-Isobutyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Isobutylamin in alkoh. Lösung (VAN ROMBURGH, *R.* 4, 193). — Hellgelbe Blättchen (aus Aceton oder CS_2). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* 40, 139; *Groth, Ch. Kr.* 4, 214). F: 95° (v. R.). D^{19}: 1,445 (J.).

N-n-Hexyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_{12}H_{16}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Hexylamin (Bd. IV, S. 188) in alkoh. Lösung (VAN ERP, *R.* 14, 37). — Gelbe Platten (aus CS_2). Triklin (BEHRENS, v. E., *R.* 14, 38). F: 70—70,5° (v. E.). Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$ (v. E.).

N-n-Heptadecyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_{23}H_{38}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Heptadecylamin (Bd. IV, S. 202) in alkoh. Lösung in Gegen-

wart von Natronlauge (TURPIN, *Soc.* **59**, 715). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 86°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther, leicht löslich in *B*enzol.

N-Allyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_9H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Allylamin (Bd. IV, S. 205) in alkoh. Lösung (VAN ROMBURGH, *R.* **4**, 192). — F: 80°.

N-Phenyl-2.4.6-trinitro-anilin, Pikrylanilin, 2.4.6-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und Anilin (CLEMM, *B.* **3**, 126). Aus Benzal- oder Cinnamalanilin (S. 195, 200) beim Kochen mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung unter Aldehydabspaltung (CIUSA, AGOSTINELLI, *R. A. L.* [5] **15** II, 242; *G.* **37** I, 217, 218). Man erhitzt Pikrinsäure, p-Toluolsulfochlorid, Diäthylamin und Nitrobenzol auf 120° und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Anilin auf dem Wasserbade (ULLMANN, NADAI, *B.* **41**, 1876). Aus Methyl-pikryl-nitrosamin (S. 770) und Anilin in alkoholischer Lösung (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 108). — Scharlachrote Prismen. F: 175° (CL.), 177—178° (CI., A.), 178—179° (B., M.), 179° (U., N.). Leicht löslich in warmem Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin (U., N.). — Liefert beim Nitrieren in der Kälte mit einem Gemisch von Salpetersäure (40° Bé) und dem 5-fachen Vol. Eisessig ein Gemisch von 2.4.6.2'- und 2.4.6.4'-Tetranitro-diphenylamin (s. u.) (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1187). Bei wochenlanger Einw. von HNO_3 in Eisessig entsteht 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylamin (J., *Bl.* [3] **33**, 1189). Nitrierung mit HNO_3 in Gegenwart von Oxalsäure oder Trichloressigsäure: TINGLE, BURKE, *Am. Soc.* **31**, 1319. — $KC_{12}H_7O_6N_4$. Schwarze metallglänzende Nadeln. Zersetzt sich an der Luft (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **66**, 593). — Verbindung von Pikrylanilin mit α-Naphthylamin $C_{12}H_8O_6N_4+C_{10}H_9N$. Braunrote Krystalle (aus *B*enzol). F: ca. 87° (SU., PI.).

2'-Chlor-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 2-Chlor-anilin (S. 597) in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 432). — Orangegelbe Kryställchen. F: 158—159°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3'-Chlor-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 3-Chlor-anilin (S. 602) (WE., *B.* **33**, 432). — Orangegelbes Krystallpulver. F: 137—139°.

4'-Chlor-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 4-Chlor-anilin (S. 607) in alkoh. Lösung (WEDEKIND, *B.* **33**, 432; v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 469). — Orangefarbene Krystalle. F: 169—170° (WE.), 170° (v. WA.).

2.4.6.2'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* In geringer Ausbeute durch Kochen von Pikrylchlorid mit 2-Nitro-anilin (S. 687) in alkoh. Lösung unter Rückfluß (WEDEKIND, *B.* **33**, 431). Durch 8-stdg. Erhitzen von 2,5 g Pikrylchlorid mit 1,4 g 2-Nitro-anilin und 15 ccm Alkohol auf 180° (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1187). Neben 2.4.6.4'-Tetranitro-diphenylamin (s. u.) durch Nitrieren von Pikrylanilin in Eisessig-Lösung (J.). — Goldgelbe, prismatische Nadeln (aus Eisessig). F: 234° (J.), ca. 220° (W.). Löslich bei 20° in Toluol zu 0,165%, in Eisessig zu 0,13 %, löslich in heißer 3%iger Sodalösung mit orangeroter Farbe (J.).

2.4.6.3'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 3-Nitro-anilin, in heißem absolutem Alkohol gelöst (AUSTEN, *B.* **7**, 1248). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 205° (AU.), 202—203° (WEDEKIND, *B.* **33**, 431). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol (AU.). — Liefert mit Schwefel und Schwefelalkalien einen schwarzbraunen Farbstoff (DAHL & Co., D. R. P. 106039; *C.* **1900** I, 701).

2.4.6.3'.x.x-Hexanitro-diphenylamin $C_{12}H_5O_{12}N_7 = C_{12}H_5N(NO_2)_6$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6.3'-Tetranitro-diphenylamin mit Salpeterschwefelsäure (AUSTEN, *B.* **7**, 1249). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 261°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, ziemlich löslich in kochendem Eisessig. — Wird Wasser der kochenden Eisessiglösung zugefügt, so entsteht wieder 2.4.6.3'-Tetranitro-diphenylamin.

2.4.6.4'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Durch Kochen von Pikrylchlorid mit 4-Nitro-anilin und absol. Alkohol (AUSTEN, *B.* **7**, 1249). Durch Nitrieren von Pikrylanilin in der Kälte mit einem Gemisch von Salpetersäure (40° Bé) und dem 5-fachen Vol. Eisessig, neben 2.4.6.2'-Tetranitro-diphenylamin (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1188). — Goldgelbe *B*lättchen oder Prismen. F: 217° (J.), 216° (AU.), 214—215° (WEDEKIND, *B.* **33**, 432). Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich bei 20° in Toluol zu 0,298%, in Eisessig zu 0,522%, löslich in heißer 3%iger Sodalösung mit roter Farbe (J.). — Liefert bei wochenlanger Einw. von Eisessig-Salpetersäure in der Kälte 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylamin (J.).

2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylamin $C_{12}H_6O_{10}N_6 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch wochenlange Einw. von einem Gemisch von Salpetersäure (40° Bé) mit dem 5-fachen Vol. Eisessig in der Kälte auf Pikrylanilin oder auf 2.4.6.4'-Tetranitro-diphenylamin (JUILLARD,

Bl. [3] **33**, 1189). — Gelbe Prismen (aus Toluol). F: 193—194°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Toluol und Eisessig, löslich in 3%iger heißer Sodalösung und 14%igem wäßr. Ammoniak mit intensiv roter Farbe. Ist eine einbasische Säure. — $NH_4C_{12}H_5O_{10}N_6$. Dunkelrote Krystalle. Verliert das Ammoniak bei 95°. — Natriumsalz. Dunkelrote Krystalle. Dissoziiert in siedendem Wasser in das freie Pentanitrodiphenylamin.

2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-diphenylamin, Dipikrylamin $C_{12}H_5O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylamin (S. 174) oder Methyldiphenylamin (S. 180) mit Salpetersäure (GNEHM, *B.* 7, 1399). Man löst Diphenylamin in konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung in rauchende Salpetersäure (MERTENS, *B.* **11**, 845). Durch Einw. eines Gemisches aus HNO_3 und konz. Schwefelsäure auf die verschiedenen weniger hoch nitrierten o- und p-Nitroderivate des Diphenylamins (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 1190). Durch Behandeln von 2.4-Dinitro-diphenylamin (S. 751) mit Salpetersäure von 32° Bé und Erwärmen des entstehenden unlöslichen Produkts mit Salpetersäure von 46° Bé (Chem. Fabr. Griesheim, D. R. P. 86295; *Frdl.* **4**, 36). Beim Behandeln von 2.4.6.4′-Tetranitro-diphenylamin (S. 765) mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (AUSTEN, *B.* **7**, 1250). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 238° (Zers.) (AU.), 233—234° (G.), 234° (M.). Fast unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Eisessig (G.). Leitfähigkeit in Pyridin-Lösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 231. — Liefert mit Schwefel und Schwefelalkalien einen schwarzbraunen Farbstoff (DAHL & Co., D. R. P. 106039; *C.* **1900** I, 701; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 127676; *C.* **1902** I, 288). Über die Verwendung der Verbindung in der Sprengtechnik vgl.: WILL, *Ch. I.* **26**, 130; KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 230; ESCALES, Die Explosivstoffe [Leipzig 1915], S. 252.

Salze aus Dipikrylamin und Basen. Auftreten in mehreren Formen: ALEXANDROW, Ж. **39**, 1391; *C.* **1908** I, 1173. — $NH_4C_{12}H_4O_{12}N_7$ (Aurantia). Rotbraune Krystalle (GNEHM, *B.* **6**, 1245). — $AgC_{12}H_4O_{12}N_7$. Violette Krystalle (aus Aceton durch absol. Äther). Färbt sich bei 190° dunkler und zersetzt sich über 290°; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Aceton mit violetter Farbe (HANTZSCH, OPOLSKI, *B.* **41**. 1747). — $Ba(C_{12}H_4O_{12}N_7)_2$. Rote Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (AUSTEN; GNEHM).

Verbindung von Dipikrylamin mit Naphthalin $C_{12}H_5O_{12}N_7 + 2C_{10}H_8$. Gelbe durchsichtige Prismen (aus Alkohol) (MERTENS, *B.* **11**, 845).

N-Methyl-N-phenyl-2.4.6-trinitro-anilin, Methylpikrylanilin, 2.4.6-Trinitro-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und Methylanilin in alkoh. Lösung (WEDEKIND, *B.* **33**, 434) bei Anwesenheit von Natriumacetat (TURPIN, *Soc.* **59**, 717). — Tritt in 2 Formen auf (BUSCH, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 553): Die niedrig schmelzende Form krystallisiert aus verdünnter, 2%iger alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur oder aus Aceton beim Verdünnen mit Wasser in rötlich braunen Blättern. F: 108° (T.), 109° (B., P.); sie wandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die hochschmelzende Form um (B., P.). Die hochschmelzende Form krystallisiert aus warmer, konzentrierterer 4%iger Lösung in granatroten Prismen. F: 129° (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **89**, 593; B., P.).

Methyldipikrylamin, 2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_7O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus N-Methyl-N-phenyl-2.4-dinitro-anilin mittels Salpetersäure (D: 1,49) (MULDER, *R.* **25**, 121). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 236° bis 237° (M.), 237° (HANTZSCH, OPOLSKI, *B.* **41**, 1747). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und warmem Alkohol, löslich in Essigsäure, leicht löslich in Aceton (M). — Beim Kochen mit Alkali wird Methylamin abgespalten (M.).

N-Äthyl-N-phenyl-2.4.6-trinitro-anilin, Äthylpikrylanilin, 2.4.6-Trinitro-N-äthyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und Äthylanilin in alkoh. Lösung (WEDEKIND, *B.* **33**, 434). — F: 105—107°.

Äthyldipikrylamin, 2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-N-äthyl-diphenylamin $C_{14}H_9O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus N-Äthyl-N-phenyl-2.4-dinitro-anilin mittels Salpetersäure (D: 1,49) (MULDER, *R.* **25**, 122). — Weiße Nadeln. F: 198—200° (M.), 201—202° (HANTZSCH, OPOLSKI, *B.* **41**, 1747). Leicht löslich in Aceton und Äthylacetat, weniger in Essigsäure, schwer in Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform.

Propyldipikrylamin, 2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-N-propyl-diphenylamin $C_{15}H_{11}O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus N-Propyl-N-phenyl-2.4-dinitro-anilin mittels Salpetersäure (D: 1,49) (MULDER, *R.* **25**, 123). — Hellgelbe Nädelchen. F: 136—137°.

[aci-2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-diphenylamin]-methyläther $C_{13}H_7O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:C_6H_2(NO_2)_2:NO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In geringer Ausbeute durch Einw. von CH_3I auf das trockne, fein gepulverte Silbersalz des Hexanitrodiphenylamins (s. o.) unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit (HANTZSCH, OPOLSKI, *B.* **41**, 1748). — Undurchsichtige, fast schwarz erscheinende Krystalle (aus Benzol durch Hexan). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 140° bis 141° unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroin, Hexan, Alkohol, sehr wenig löslich in Äther,

leicht in Benzol, sehr leicht in Aceton. Im Gegensatz zu letzterer Lösung ist die dunkelviolette Lösung in Benzol haltbar. Spuren HCl in der Benzol-Lösung bewirken sofortige Verseifung.

Essigsäure-[2.4.6-trinitro-anilid], 2.4.6-Trinitro-acetanilid $C_8H_6O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Pikramid, Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure (WITT, WITTE, *B.* 41, 3092). — Farblose Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure). Zersetzt sich von 207° ab. F: ca. 230°.

Essigsäure-bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-amid, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_7O_{13}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf das Silbersalz des 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamins in Benzol (HANTZSCH, OPOLSKI, *B.* 41, 1747). — Hellgelbe Krystalle (aus Aceton durch Ligroin). Schwärzt sich bei 200°. F: 240° (Zers.).

N-[2-Chlor-phenyl]-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-benzamidin $C_{19}H_{12}O_6N_5Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. N-[2-Chlor-phenyl]-benzamidin (S. 600) und 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in Äther (v. WALTHER, GROSSMANN, *J. pr.* [2] 78, 496). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 146—148°.

N-[3-Chlor-phenyl]-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-benzamidin $C_{19}H_{12}O_6N_5Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[3-Chlor-phenyl]-benzamidin (S. 605) und Pikrylchlorid in trocknem Äther (v. W., G., *J. pr.* [2] 78, 490). — Gelbe Oktaeder (aus Alkohol). F: 148° (Zers.). — Spaltet beim Erhitzen mit NaOH Ammoniak ab.

N-[4-Chlor-phenyl]-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-benzamidin $C_{19}H_{12}O_6N_5Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin (S. 612) und 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid in äther. Lösung (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 67, 468). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 171° unter Zersetzung und NH_3-Entwicklung.

Oxalsäure-mono-[2.4.6-trinitro-anilid], Pikryloxamidsäure, 2.4.6-Trinitro-oxanilsäure $C_8H_4O_9N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oxanilsäure (S. 281) mit einem Gemisch aus 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* 61, 469). — Nadeln. F: 220° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Oxalsäure-amid-[2.4.6-trinitro-anilid], Pikryloxamid $C_8H_5O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Kochen von 1 Tl. 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-oxanilid mit 1 Tl. $KHCO_3$ und 30 Tln. Wasser (MIXTER, WALTHER, *Am.* 6, 359) oder mit wäßr. Ammoniak (PERKIN, *Soc.* 63, 1064). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 255—260° (M., W.), 257° (P.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig (M., W.; P.), fast unlöslich in Benzol und Xylol (P.). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (M., W.; P.) oder mit Salzsäure im Einschlußrohr (P.) entsteht 2.4.6-Trinitro-anilin. Löst sich in Salpeterschwefelsäure unter Bildung der Verbindung $C_8H_2O_8N_4$ (s. u.) (P.). — $NH_4C_8H_4O_8N_5$. Dünne Schuppen (P.). — $NaC_8H_4O_8N_5$ (P.). — $KC_8H_4O_8N_5$. Goldglänzende, scharlachrote Blättchen (aus Alkohol) (M., W.; P.).

Verbindung $C_8H_2O_8N_4$, vielleicht 2.4.6-Trinitro-oxanil. *B.* Beim Auflösen von Pikryloxamid in einem Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* 63, 1066). — Dünne, glänzende Tafeln (aus Methylalkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Nitrobenzol. Löst sich in NH_3 unter Bildung von Pikryloxamid.

Oxalsäure-bis-[2.4.6-trinitro-anilid], N.N'-Dipikryl-oxamid, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-oxanilid $C_{14}H_6O_{14}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 10 g Oxanilid mit 150 ccm rauchender Salpetersäure und 150 ccm konz. Schwefelsäure (MIXTER, WALTHER, *Am.* 6, 356; PERKIN, *Soc.* 61, 462). — F: 300° (M., W.). 256—260° (Zers.) (P.). Schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol (M., W.). — Wird von konz. Schwefelsäure erst bei 200° verseift unter Abscheidung von 2.4.6-Trinitro-anilin (M., W.; P.). Leicht löslich in heißen Alkalien (M., W.; P.). Beim Erhitzen mit NH_3 oder $KHCO_3$ entstehen NH_3, 2.4.6-Trinitro-anilin, Pikrinsäure, Oxalsäure und Pikryloxamid (s. o.) (M., W.). Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) abgespalten (P., *Soc.* 63, 1067).

2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-methylester, Pikrylurethylan $C_8H_6O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man trägt die Lösung von 1 Tl. Carbanilsäure-methylester (S. 319) in 5 Tln. konz. Schwefelsäure in überschüssige rauchende Salpetersäure ein (VAN ROMBURGH, *R.* 10, 138). Durch Auflösen von 2.4-Dinitro-carbanilsäure-methylester (S. 755) in Salpetersäure (D: 1,5) (v. R.). Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Kaliumcyanat in Methylalkohol am Rückflußkühler (CROCKER, LOWE, *Soc.* 65, 650). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol + Essigsäure). F: 192° (v. R.; C., L.). Leicht löslich in NH_3 (v. R.). — $KC_8H_5O_8N_4$ (v. R.). — Verbindung mit Dimethylamin $C_8H_6O_8N_4 + C_2H_7N$. Schmilzt bei 138° unter Zersetzung (v. R.).

2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-äthylester, Pikrylurethan $C_9H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbanilsäure-äthylester (S. 320) oder dem 2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester (S. 755) beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,5) oder beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (VAN ROMBURGH, *R.* **10**, 142). Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Kaliumcyanat und Äthylalkohol am Rückflußkühler (CROOKER, LOWE, *Soc.* **85**, 651). — Nadeln aus verdünnter oder Platten aus konzentrierter alkoholischer Lösung. F: 147° (C., L.), 144° (v. R.). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° entstehen CO_2, C_2H_5Cl und 2.4.6-Trinitro-anilin (v. R.). — $KC_9H_7O_8N_4$ (v. R.). — Verbindung mit Dimethylamin $C_9H_8O_8N_4 + C_2H_7N$. F: 129° (v. R.).

2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-propylester, Pikrylcarbamidsäure-propylester $C_{10}H_{10}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Kaliumcyanat, Propylalkohol und Benzol (CROOKER, LOWE, *Soc.* **65**, 652). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Wasser und Petroläther.

2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-isopropylester, Pikrylcarbamidsäure-isopropylester $C_{10}H_{10}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Kaliumcyanat und Isopropylalkohol am Rückflußkühler (C., L., *Soc.* **65**, 652). — Weiße Nadeln (aus Alkohol + Essigsäure). F: 177,5°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-isobutylester, Pikrylcarbamidsäure-isobutylester $C_{11}H_{12}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Kaliumcyanat, Isobutylalkohol und Benzol (C., L., *Soc.* **65**, 652). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich in heißem Wasser.

2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-isoamylester, Pikrylcarbamidsäure-isoamylester $C_{12}H_{14}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Kaliumcyanat und Isoamylalkohol (C., L., *Soc.* **65**, 653). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, ziemlich in heißem Wasser.

N.N'-Dipikryl-harnstoff, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-carbanilid $C_{13}H_6O_{13}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.2'.4'-Tetranitro-carbanilid (S. 755) mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure (D: 1,5) und konz. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **63**, 1018). — Prismen. F: 203° (Zers.). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol. — NH_3 spaltet rasch 2.4.6-Trinitro-anilin ab.

N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-N'-guanyl-guanidin, ω-Pikryl-biguanid $C_8H_8O_6N_8 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* 10 g des Sulfats des ω-[2.4-Dinitro-phenyl]-biguanids (S. 756) werden mit wenig konz. Schwefelsäure und 4 ccm rauchender Salpetersäure (D: 1,51) bei 105—110° nitriert (HERMANN, *M.* **26**, 1032). — Hygroskopische Krystalle, die im auffallenden Licht goldig glänzenden Oberflächenschimmer zeigen, im durchfallenden Licht rötlichviolett erscheinen. Wird bei 105° wasserfrei. F: 239°. Kaum löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, wenig in Aceton, löslich in Eisessig. Löslich in starker Lauge mit orangeroter Farbe. — Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 160—170° entsteht 2.4.6-Trinitro-anilin. — $2C_8H_8O_6N_8 + H_2SO_4$. Tiefgelbe Blättchen (aus heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser). Schmilzt oberhalb 270°.

N-Methyl-2.4.6-trinitro-carbanilsäure-methylester, Methylpikrylurethylan $C_9H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2.4.6-Trinitro-carbanilsäure-methylester (S. 767) mit $AgNO_3$ und Umsetzung der entstandenen Silberverbindung mit methylalkoholischem Methyljodid (VAN ROMBURGH, *Verslagen der Zittingen der Konink. Akad. Wetensch. Amsterdam, wis-en natuurk. Afd.* **9**, 444). — Die Verbindung krystallisiert in 2 Formen: Stabile Form. Fast farblose bis hellgelbe Krystalle (aus Alkohol, Aceton oder Benzol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 29; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 257). F: 118° (J.). D^{19}: 1,612 (J.). Metastabile Form. Orangefarbene Nadeln, die zuweilen neben den hellgelben Krystallen aus Alkohol auskrystallisieren. Rhombisch bipyramidal (J.). Geht bei 105° in die hellgelbe Form über (J.). D^{19}: 1,601 (J.). — Beim Kochen mit KOH entsteht Methylamin (v. R.).

N-Methyl-2.4.6-trinitro-carbanilsäure-äthylester, Methylpikrylurethan $C_{10}H_{10}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In analoger Weise wie der Methylester (v. R.). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 30; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 258). F: 65° (v. R.). D: 1,471 (J.).

N-Phenyl-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff, N-Phenyl-N-pikryl-harnstoff $C_{13}H_9O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Pikrinsäure und Phenylcyanamid (S. 368) in siedendem Benzol (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 532). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), Säulen (aus Aceton), die bei längerem Liegen verwittern. Beginnt oberhalb

200° sich in 2.4.6-Trinitro-diphenylamin und Cyansäure zu spalten, erweicht dann unter Orangefärbung und schmilzt oberhalb 220° unter Zersetzung. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aceton, schwer in Äther. — Liefert mit KOH in Alkohol Pikrylanilin.

N.N'-Diphenyl-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-harnstoff, N.N'-Diphenyl-N-pikryl-harnstoff $C_{19}H_{13}O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (S. 449) in Benzol und äther. Pikrinsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 529). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). Erweicht gegen 210°. F: 213° bis 214°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, kaum löslich in Gasolin. — Wird in alkoh. Lösung durch NaOH in Pikrylanilin, Anilin und CO_2 gespalten. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von Phenylisocyanat und Pikrylanilin.

N.N' - Diphenyl - N'' - [2.4.6 - trinitro - phenyl] - N'' - iminobenzyl - guanidin, N.N' - Diphenyl - N'' - pikryl - N'' - iminobenzyl - guanidin $C_{26}H_{19}O_6N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N[C(:NH) \cdot C_6H_5] \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N''-iminobenzyl-guanidin (S. 452) und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in Alkohol (LEY, *B.* **41**, 1644). — Metallisch glänzende, rote Nadeln. F: 182°. Leicht löslich in Aceton, schwieriger in Alkohol und Essigester. Die roten Lösungen fluorescieren intensiv gelb.

Kohlensäure - äthylester - [2.4.6 - trinitro - phenylester] - [2.4.6 - trinitro - anil], Kohlensäure-äthylester-pikrylester-pikrylimid $C_{15}H_9O_{14}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Durch Kochen von Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) mit Kaliumcyanat und Äthylalkohol, neben Pikrylurethan (S. 768) (CROCKER, LOWE, *Soc.* **85**, 651). — Fast farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 222°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Thiokohlensäure - O - methylester - S - [2.4.6-trinitro-phenylester]-[2.4.6-trinitro-anil], Thiokohlensäure - O - methylester - S - pikrylester - pikrylimid $C_{14}H_7O_{13}N_7S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen

$$\begin{matrix} (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \\ \| \\ N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} (O_2N)_3C_6H_2 \cdot S \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \\ \| \\ (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N \end{matrix}.$$

α-Form. *B.* Aus der *β*-Form durch Umkrystallisation aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure (1:1) (CROCKER, *Soc.* **81**, 438). — Prismen von goldgelber Farbe. F: 158°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. Ist in trocknem Zustand beständig; geht in Berührung mit Lösungsmitteln allmählich völlig in die *β*-Form über.

β-Form. *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und Ammoniumrhodanid in Methylalkohol (CR.). — Nadeln (aus Methylalkohol + Eisessig). F: 169°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

Thiokohlensäure-O-äthylester-S-[2.4.6-trinitro-phenylester]-[2.4.6-trinitro-anil], Thiokohlensäure-O-äthylester-S-pikrylester-pikrylimid $C_{15}H_9O_{13}N_7S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Ammoniumrhodanid in alkoh. Lösung (CROCKER, *Soc.* **81**, 436). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol + Eisessig). F: 138° (C.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (C.). — Explodiert beim Erhitzen auf höhere Temperatur (DIXON, *Soc.* **83**, 89 Anm.). Wird nur schwierig oxydiert (C.). Bei Hydrolyse mit HCl in Eisessig-Lösung entsteht Pikramid (C.). Wird durch ammoniakalisches $AgNO_3$ oder alkal. Bleilösung nicht entschwefelt, leicht aber bei Zusatz von kaustischem Alkali zur siedenden, $AgNO_3$ und überschüssiges NH_3 enthaltenden alkoh. Lösung (D.).

Thiokohlensäure - O - propylester - S - [2.4.6-trinitro-phenylester]-[2.4.6-trinitro-anil], Thiokohlensäure - O - propylester - S - pikrylester - pikrylimid $C_{16}H_{11}O_{13}N_7S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Ammoniumrhodanid in Propylalkohol (CROCKER, *Soc.* **81**, 439). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol + Eisessig). F: 151—152°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Benzol, leicht in Essigsäure.

Thiokohlensäure-O-isopropylester-S-[2.4.6-trinitro-phenylester]-[2.4.6-trinitro-anil], Thiokohlensäure-O-isopropylester-S-pikrylester-pikrylimid $C_{16}H_{11}O_{13}N_7S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N : C[O \cdot CH(CH_3)_2] \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Ammoniumrhodanid in Isopropylalkohol (CROCKER, LOWE, *Soc.* **85**, 648). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol + Essigsäure). F: 147°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

Thiokohlensäure-O-isobutylester-S-[2.4.6-trinitro-phenylester]-[2.4.6-trinitro-anil], Thiokohlensäure - O - isobutylester - S - pikrylester - pikrylimid $C_{17}H_{13}O_{13}N_7S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:C[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Ammoniumrhodanid in primärem Isobutylalkohol (CROCKER, *Soc.* **81**, 440). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol + Essigsäure). F: 173°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Essigsäure.

Thiokohlensäure - O - isoamylester-S-[2.4.6-trinitro-phenylester]-[2.4.6-trinitro-anil], Thiokohlensäure - O - isoamylester - S - pikrylester - pikrylimid $C_{18}H_{15}O_{13}N_7S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:C(O \cdot C_5H_{11}) \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. B. Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Bleirhodanid, Isoamylalkohol und Benzol (CROOKER, LOWE, *Soc.* **65**, 649). — Hellgelbe Platten (aus Essigsäure + Alkohol). F: 138,5°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

2.4.6-Trinitro-anilin-N.N-dicarbonsäure-amidin-phenylamidin, ω-Phenyl-ms-pikryl-biguanid $C_{14}H_{12}O_6N_8 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N[C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. B. Durch Erwärmen des Hydrochlorids des ω-Phenyl-biguanids (S. 370) mit Natriumäthylat und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in Alkohol (LEY, *B.* **41**, 1643). — Bronzeglänzende, braunrote Krystalle. F: 205°. Löst sich verhältnismäßig leicht in Aceton, weniger in Alkohol und Essigester, unlöslich in Chloroform; die rotgelben Lösungen, besonders die in Aceton, fluorescieren gelbgrün.

2.4.6-Trinitro-anilinoessigsäure, N-Pikryl-glycin $C_8H_6O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Glykokoll (Bd. IV, S. 333) und 1 Mol.-Gew. NaOH mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid in Toluol (HIRAYAMA, *H.* **59**, 290). — Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 161°. 36,42 g lösen sich in 1000 ccm 96%igem Alkohol, 1,16 g in 1000 ccm Wasser.

α - [2.4.6 - Trinitro - anilino] - isovaleriansäure, N - Pikryl - valin $C_{11}H_{12}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch 3-stdg. Schütteln einer warmen wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Amino-isovaleriansäure und 1 Mol.-Gew. NaOH mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid in Toluol (H., *H.* **59**, 291). — Hellgelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Ein Liter Wasser löst bei Zimmertemperatur 0,29 Tle.

2.4.6 - Trinitro - anilinobernsteinsäure, N - Pikryl - asparaginsäure $C_{10}H_8O_{10}N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Eine wäßrige Lösung von Asparaginsäure wird mit der äquivalenten Menge Pikrylchlorid in Toluol gemischt, die Mischung mit NaOH stark alkalisch gemacht und 3 Stunden geschüttelt (H., *H.* **56**, 291). — Rhombische Blättchen. F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

N.N'-Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äthylendiamin, N.N'-Dipikryl-äthylendiamin $C_{14}H_{10}O_{12}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. B. Aus Pikrinsäuremethyläther (Bd. VI, S. 288) oder Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und Äthylendiamin (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **46**, 204). — Messinggelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 230°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Nitrobenzol.

Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-[α-amino-δ-guanidino-valeriansäure], Dipikrylarginin $C_{18}H_{16}O_{14}N_{10} = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH]_2C_6H_{10}O_2N_2$. *B.* Bei dreistündigem Schütteln von Arginin (Bd. IV, S. 420) mit der doppelt molekularen Menge Pikrylchlorid in Toluollösung (HIRAYAMA, *H.* **59**, 292). — Undeutlich krystallisierte Masse. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Benzolsulfonsäure-[2.4.6-trinitro-anilid] $C_{12}H_8O_8N_4S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[2- oder 4-nitro-anilid] und Salpetersäure (D: 1,51) (OPOLSKI, *B.* **40**, 3535). — Fast farblose Nadeln. F: 210—211°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther.

N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin, Methyl-pikryl-nitrosamin $C_7H_5O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Suspension von N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin in Eisessig, bis die Flüssigkeit tief smaragdgrün gefärbt erscheint (BAMBERGER, MÜLLER, B. **33**, 103). — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, löslich in heißem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Ätzalkalien färben die alkoholische und langsamer auch die wäßrige Lösung blutrot. — Bei der Einw. von Aminen entstehen zunächst Additionsprodukte, welche leicht unter Bildung von Pikrylaminen und unter Stickstoffentwicklung zerfallen.

N - Nitro - N - methyl - 2.4.6 - trinitro-anilin, N-Methyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Methyl-pikryl-nitramin $C_7H_5O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von Methylanilin, von Dimethylanilin oder von N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (S. 749) mit Salpeterschwefelsäure (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 108). Durch Nitrieren von N-Methyl-2- oder 4-nitro-anilin, von 5-Nitro-2-methylamino-benzoesäure (Syst. No. 1903) oder von 4-Methylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **21**, 271, 272, 275). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure in konz. Schwefelsäure durch Salpetersäure (D: 1,52) (REVERDIN, *B.* **40**, 2446; *Bl.* [4] **1**, 622; *C.* 1907 II, 234). Neben p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin bei der Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf Helianthin (Syst. No. 2172) (O. SCHMIDT, B. **36**, 3207). Aus Phthalyl-bis-[asymm. methylphenylthioharnstoff] (S. 421) mit heißer rauchender Salpeter-

säure (DIXON, DORAN, *Soc.* 67, 574). Beim Eintragen von Benzolsulfonsäuremethylanilid (S. 575) (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1792; v. R., *R.* 2, 305; vgl. BERGEL, DÖRING, *B.* 61 [1928], 844) oder von α-Naphthalinsulfonsäure- oder β-Naphthalinsulfonsäure-methylanilid (S. 575) (MI., SALATHÉ, *B.* 12, 1790; vgl. B., D., *B.* 61 [1928], 844) in rauchende Salpetersäure. Aus Pikrylchlorid und dem Kaliumsalz des Methylnitramins (Bd. IV, S. 567) (v. R., *R.* 6, 215). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 32; *Groth, Ch. Kr.* 4, 192). F: 127° (v. R., *R.* 2, 108; MI., SA.; BL.), 129° (RE.). D^{10}: 1,57 (J.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (MI., SA.), löslich in heißem Alkohol, Eisessig (MI., SA.; v. R., *R.* 2, 109), Benzol (v. R., *R.* 2, 109). — Explodiert beim Erhitzen; liefert beim Kochen mit Sodalösung Pikrinsäure, HNO_3 und etwas HNO_2 (v. R., *R.* 2, 109, 113, 115). Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Methylamin und es entsteht Pikrinsäure (MERTENS, B. 19, 2126). Mit alkoh. Ammoniak entsteht Pikramid (S. 763) (v. R., *R.* 2, 109, 114). Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure wird 2.4.6-Triamino-phenol (Syst. No. 1854) gebildet (v. R., *R.* 2, 114). Verwendung in der Sprengtechnik: KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921]; ESCALES, Die Explosivstoffe [Leipzig 1915], S. 370.

N-Nitro-N-äthyl-2.4.6-trinitro-anilin, N-Äthyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Äthyl-pikryl-nitramin $C_8H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln von Äthylanilin oder von Diäthylanilin mit Salpeterschwefelsäure (VAN ROMBURGH, *R.* 2, 111). Durch Nitrieren von N-Äthyl-4-nitro-anilin (S. 714) (BLANKSMA, *R.* 21, 272). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 359; *Groth, Ch. Kr.* 4, 204). F: 96° (v. R.; B.). D^{10}: 1,644 (J.). Löslich in Benzol und $CHCl_3$ (v. R.). — Mit Sn + HCl entsteht 2.4.6-Triamino-phenol (v. R.).

N-Nitro-N-propyl-2.4.6-trinitro-anilin, N-Propyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Propyl-pikryl-nitramin $C_9H_9O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-Propyl-2.4-dinitro-anilin (S. 750) und von N-Propyl-2.4.6-trinitro-anilin (S. 764) mit rauchender Salpetersäure (VAN ROMBURGH, *R.* 4, 191). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 97°.

N-Nitro-N-isopropyl-2.4.6-trinitro-anilin, N-Isopropyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Isopropyl-pikryl-nitramin $C_9H_9O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Beim Kochen von N-Isopropyl-2.4-dinitro-anilin (S. 750) mit Salpetersäure (D: 1,52) (MULDER, *R.* 25, 115). — Weißgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* 42, 360; *Groth, Ch. Kr.* 4, 211). F: 107° (M.), 108° (J.). D^{10}: 1,563 (J.). Löslich in Alkohol (M.).

N-Nitro-N-isobutyl-2.4.6-trinitro-anilin, N-Isobutyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Isobutyl-pikryl-nitramin $C_{10}H_{11}O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Beim Behandeln von N-Isobutyl-2.4-di- oder 2.4.6-trinitro-anilin mit rauchender Salpetersäure (VAN ROMBURGH, *R.* 4, 193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.

2.4.6.3'.x.x-Hexanitro-diphenylamin $C_{12}H_5O_{12}N_7 = C_{12}H_5N(NO_2)_6$ s. S. 765.

N-Nitro-N-methyl-3-chlor-2.4.6-trinitro-anilin, N-Methyl-3-chlor-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Methyl-[3-chlor-2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_8N_5Cl = (O_2N)_3C_6HCl \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. B. Durch Nitrieren von N-Methyl-5-chlor-2-nitro-anilin (S. 730) (BLANKSMA, *R.* 21, 276). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 119°. — Liefert mit Methylamin Methyl-[2.4.6-trinitro-3-methylamino-phenyl]-nitramin (Syst. No. 1765).

N-Nitro-N-methyl-3-brom-2.4.6-trinitro-anilin, N-Methyl-3-brom-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Methyl-[3-brom-2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_8N_5Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. B. Durch Nitrieren von N-Methyl-5-brom-2-nitro-anilin (BLANKSMA, *R.* 21, 278). — Farblose Krystalle (aus Chloroform). F: 127°. — Liefert mit Methylamin Methyl-[2.4.6-trinitro-3-methylamino-phenyl]-nitramin (Syst. No. 1765).

N-Nitro-N-methyl-2.3.4.6-tetranitro-anilin, N-Methyl-N.2.3.4.6-pentanitro-anilin, Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_{10}N_6 = (O_2N)_4C_6H \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-2.4.6-trinitro-anilin (S. 764) mit Salpetersäure (D: 1,5) (VAN ROMBURGH, *R.* 6, 274). Durch Nitrieren von N-Methyl-3-nitro-anilin (BLANKSMA, *R.* 21, 265). — Nadeln. Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* 40, 125; *Groth, Ch. Kr.* 4, 192). F: 145—146° (Zers.) (v. R.), 145° (BL.). D^{18}: 1,754 (J.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HNO_3 und 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenol $HO \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2)(CH_3)$ (Syst. No. 1840) (v. R.; BL.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht der entsprechende Äthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2)(CH_3)$, bei Einw. von Methylamin Methyl-[2.4.6-trinitro-3-methylamino-phenyl]-nitramin (Syst. No. 1765) (v. R.).

N-Nitro-N-methyl-2.3.4.5.6-pentanitro-anilin, N-Methyl-N.2.3.4.5.6-hexanitro-anilin, Methyl-pentanitrophenyl-nitramin $C_7H_3O_{12}N_7 = (O_2N)_5C_6 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren eines durch Erwärmen von 3.5-Dinitro-anilin mit CH_3I im Druckrohr bereiteten Gemisches von N-Methyl- und N.N-Dimethyl-3.5-dinitro-anilin (BLANKSMA, *R.* **21**, 266). — Fast farblose Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt bei 132° (unter Gasentwicklung). Detoniert beim Erhitzen. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt. Alkoholisches Alkali spaltet Alkalinitrit ab.

g) Azido-Derivate.

3-Azido-anilin, 3-Amino-diazobenzolimid $C_6H_6N_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen der 3-Azido-oxanilsäure (s. u.) mit konz. Kalilauge (GRIESS, *B.* **18**, 963). — Gelbliches, schwach bittermandelartig riechendes Öl. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Explodiert beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_6H_6N_4 + HCl$. Blättchen (aus Wasser).

Oxalsäure-mono-[3-azido-anilid], [3-Azido-phenyl]-oxamidsäure, 3-Azido-oxanilsäure $C_8H_6O_3N_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert die [3-Amino-phenyl]-oxamidsäure (Syst. No. 1761) in HCl-Lösung, führt das Diazoniumchlorid in das Perbromid über und läßt auf dieses Ammoniak einwirken (GRIESS, *B.* **18**, 963). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser).

4-Azido-anilin, 4-Amino-diazobenzolimid $C_6H_6N_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen der 4-Azido-oxanilsäure mit KOH (GRIESS, *B.* **21**, 1559). 15 g Essigsäure-[4-azido-anilid] (s. u.) werden mit 150 ccm 40%iger Kalilauge langsam destilliert (SILBERRAD, SMART, *Soc.* **89**, 171). — Blättchen (aus Äther). F: 65° (G.), 62° (SI., SM.). Verpufft bei starkem Erhitzen; mit Wasserdämpfen flüchtig; sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (G.). — $C_6H_6N_4 + HCl$. Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $2C_6H_6N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (G.).

Essigsäure-[4-azido-anilid], 4-Azido-acetanilid $C_8H_8ON_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 80 g p-Acetamino-benzoldiazoniumperbromid mit 420 ccm Wasser und 70 ccm konz. Ammoniak bei 0° (SILBERRAD, SMART, *Soc.* **89**, 170). — Krystalle (aus verd. Eisessig oder Alkohol). F: 122,5° (SI., SM.), 124° (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3406). — Liefert bei der Verseifung mit KOH 4-Azido-anilin (SI., SM.).

Oxalsäure-mono-[4-azido-anilid], [4-Azido-phenyl]-oxamidsäure, 4-Azido-oxanilsäure $C_8H_6O_3N_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert [4-Amino-phenyl]-oxamidsäure (Syst. No. 1772), führt die Diazoniumverbindung in das Perbromid über und läßt auf dieses Ammoniak einwirken (GRIESS, *B.* **21**, 1559). — Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser.

h) AsO-Derivate usw.

2 oder 3-Amino-phenylarsenmonosulfid $C_6H_6NSAs = SAs \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ s. Syst. No. 2320.

4-Amino-phenylarsenmonoxyd $C_6H_6ONAs = OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ s. Syst. No. 2320.

4-Amino-phenylarsenmonosulfid $C_6H_6NSAs = SAs \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ s. Syst. No. 2320.

4-[Carboxymethyl-amino]-phenylarsendisulfid $C_8H_8O_2NS_2As = S_2As \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 2325.

2. Amine C_7H_9N.

1. ***2-Amino-1-methyl-benzol, 2-Amino-toluol, 2-Methyl-anilin, o-Tolyl-amin, o-Toluidin*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Bildung.

Durch Reduktion von o-Nitro-toluol mit alkoh. Schwefelammonium (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **54**, 12). Aus o-Nitro-toluol und alkoh. Na_2S_2 (BLANKSMA, *R.* **28**, 109). Aus o-Nitro-toluol mit Zinn und Salzsäure, neben 5-Chlor-2-amino-toluol (S. 835) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 81; BL., *R.* **25**, 370) und etwas 3-Chlor-2-amino-toluol (BL., *R.* **25** 370). Aus o-Nitro-toluol mit Wasserstoff und fein verteiltem Kupfer bei 300—400° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **133**, 322). Bei Einw. von glühendem Kupfer auf ein Gemisch der Dämpfe von o-Nitro-toluol und Wasser (LÖB, *Z. El. Ch.* **9**, 775). Bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitro-toluol in konz. Chlornatriumlösung unter Zusatz von Kupferpulver und Verwendung einer Kupferkathode (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 130742; *C.* **1902** I, 960). Ent-

steht neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitro-toluol in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleielektroden (ELBS, SILBERMANN, *Z. El. Ch.* **7**, 591) oder in wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von $ZnCl_2$ (ELBS, SI., *Z. El. Ch.* **7**, 590) oder $SnCl_2$ (CHILESOTTI, *Z. El. Ch.* **7**, 770). Aus o-Nitro-toluol bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Kohlenstoffanode und Platinkathode, neben viel o-Tolidin (Syst. No. 1787) (HAEUSSERMANN, *Ch. Z.* **17**, 209). Aus o-Nitro-toluol durch Reduktion mit Phenylhydrazin (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 143). Durch Einw. von überschüssiger salzsaurer Zinnchlorürlösung auf 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) und Behandlung des Produktes mit Zinkstaub (THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 123). Bei 40-stdg. Erhitzen von 1 Tl. o-Kresol mit 1 Tl. Salmiak und 4 Tln. Chlorzinkammoniak auf 330—340°, neben etwas o.o-Ditolylamin (MERZ, P. MÜLLER, *B.* **20**, 547). Bei der Destillation von 4-Amino-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit Kalk (BEI., KU., *A.* **156**, 77; E. MÜLLER, *B.* **42**, 432). In sehr kleiner Menge, neben p-Toluidin, durch Erwärmen von Toluol mit salzsaurem Hydroxylamin und $AlCl_3$ (GRAEBE, *B.* **34**, 1778). Aus Indol (Syst. No. 3069) oder Methylketol durch Überleiten von Wasserstoff bei 200° in Gegenwart von reduziertem Nickel (CARRASCO, PADOA, *R. A. L.* [5] **15** I, 699; *G.* **36** II, 512). Aus Methyl-o-toluidin durch Behandeln mit Wasserstoff und Nickel bei 300—330°, neben Indol (C., P.).

Darstellung und Reinigung.

Man bringt in einem gußeisernen Apparat 500 kg o-Nitro-toluol und 80 l Wasser durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden, gibt 16 kg Salzsäure von 21° Bé hinzu, stellt den Dampf ab, führt innerhalb 7—8 Stdn. 500 kg Eisenspäne vorsichtig ein und kocht nach Aufhören des Siedens noch $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler (HARMSEN, Die Fabrikation der Teerfarbstoffe und ihrer Rohmaterialien [Berlin 1889], S. 59).

War das verarbeitete o-Nitro-toluol mit p-Nitro-toluol verunreinigt, so ist das gewonnene Toluidin ebenfalls unrein.

Zur Trennung von o- und p-Toluidin sind folgende Verfahren angegeben worden. Man stellt eine übersättigte Lösung der salzsauren Salze dar, gibt einen Krystall reinen o- oder p-Toluidinsalzes hinzu und bewirkt dadurch die Ausscheidung des einen oder anderen Salzes (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] **26**, 225; *Bl.* [2] **17**, 7). Man destilliert mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Schwefelsäure (3 Tle. Toluidin, 1 Tl. Schwefelsäure); das p-Toluidin ist eine stärkere Base und bleibt daher vorzugsweise im Rückstande (R.). Man krystallisiert die Dioxalate $C_7H_9N + C_2H_2O_4$ aus Wasser um; das o-Toluidinsalz ist bedeutend löslicher; eine genaue Trennung erfolgt durch Behandeln der Dioxalate mit Äther, wodurch nur das o-Salz ausgezogen wird; hat man größere Mengen der Toluidine zu trennen, so löst man die Basen in Äther und fällt mit einer äther. Oxalsäurelösung; erst fällt das p-Salz (R.; vgl. LORENZ, *A.* **172**, 190; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 449). Nach HARMSEN (Die Fabrikation der Teerfarbstoffe und ihrer Rohmaterialien [Berlin 1889], S. 68) sind die Ergebnisse dieser Verfahren nicht befriedigend. — Ist das o-Toluidin stark p-toluidinhaltig, so löst man 10 Tle. desselben in einem heißen Gemisch von 25 Tln. Wasser, $2^1/_2$ Tln. Oxalsäure und 6 Tln. konz. Salzsäure; man läßt auf 60° erkalten und filtriert das reine p-Toluidindioxalat ab; zum Filtrat fügt man 2 Tle. Oxalsäure, wodurch ein schon o-toluidinhaltiges Salz ausfällt; gibt die kalte Lösung mit Oxalsäure keinen Niederschlag mehr, so ist nur noch sehr wenig p-Toluidin in Lösung (BINDSCHEDLER, *B.* **6**, 448). Man löst 40 kg Oxalsäure in 250 l Wasser und 60 kg Salzsäure und fügt unter gutem Kühlen 100 kg Toluidin zu; oxalsaures p-Toluidin fällt aus, das man durch scharfes Pressen von der das salzsaure o-Toluidin enthaltenden Mutterlauge trennt (HARMSEN, S. 68). — Vgl. auch die Angaben bei p-Toluidin auf S. 881.

Zur Trennung des o-Toluidins von m- und p-Toluidin behandelt man die Pikrate mit kaltem Alkohol; darin ist o-Toluidinpikrat unlöslich, im Gegensatz zu den Pikraten der Isomeren (KURSANOW bei OSTROMYSSLENSKI, *B.* **40**, 4973 Anm. 2).

Zur Trennung des o-Toluidins von Anilin und p-Toluidin sind folgende Verfahren angegeben worden. Man löst rohes o-Toluidin in heißer Salpetersäure (D: 1,2) und krystallisiert das ausgeschiedene Salz zweimal aus kochendem Wasser um, o-Toluidinnitrat ist in Wasser schwerer löslich als p-Toluidin- und Anilinnitrat; man setzt nun die Base in Freiheit, bindet sie an Salzsäure und krystallisiert das salzsaure Salz zweimal aus Wasser um (SCHAD, *B.* **6**, 1361). Man versetzt die Hydrochloride der 3 Basen mit Na_2HPO_4 und erwärmt, wobei ein Teil des o-Toluidins als Base und frei von Anilin und p-Toluidin ausfällt; beim Erkalten der warm abgegossenen Lösung krystallisieren die schwer löslichen sekundären Phosphate des Anilins und p-Toluidins, $2C_6H_7N + H_3PO_4$ und $2C_7H_9N + H_3PO_4$, gelöst bleibt primäres o-Toluidinphosphat $C_7H_9N + H_3PO_4$ (LEWY, D. R. P. 22139; *Frdl.* I, 16; *B.* **19**, 1717, 2728). Nach HARMSEN (Die Fabrikation der Teerfarbstoffe und ihrer Rohmaterialien [Berlin 1889], S. 68, 69) geben auch diese Verfahren keine befriedigenden Resultate. — Vgl. auch Analytisches, S. 781.

Physikalische Eigenschaften.

Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Erstarrt in zwei Formen (OSTROMYSSLENSKI, *Ph. Ch.* **57**, 347; KNOEVENAGEL, *B.* **40**, 517), deren Schmelzpunktsdifferenz 5° beträgt (OSTR.). Die α-Form schmilzt bei ca. —21° (KN.); sie entsteht beim Eintauchen des flüssigen o-Toluidins in ein Bad von —50° (OSTR.) oder beim Unterkühlen von im Vakuum destilliertem o-Toluidin mit fester Kohlensäure und Äther (KN.). Die β-Form schmilzt bei ca. —15,5° (KN.); sie entsteht durch spontane Umwandlung der niedrigerschmelzenden Form (OSTR.) oder beim raschen Abkühlen überhitzter kleiner Mengen o-Toluidin mit fester Kohlensäure und Äther (KN.). Die β-Form ist die stabile (OSTR.; KN.) und kann durch Eingießen von unterkühltem flüssigem o-Toluidin beliebig vermehrt werden (KN.). Die im Kältegemisch völlig in die β-Form umgewandelte Substanz kann bei Zimmertemperatur geschmolzen werden und behält im flüssigen Zustand die β-Form tagelang bei, die Schmelze erstarrt im Kältegemisch aus Eis und Kochsalz (—20°) wieder in der β-Form (KN.). Kp: 196,5° (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10), 197° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **159**, 75); Kp_{760}: 199,7° (korr.) (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 621), 198,12° (LUGININ, *A. Ch.* [7] **27**, 116); $Kp_{747,14}$: 199,5—199,6° (KÖRNER, *G.* **4**, 345; *J.* **1875**, 333); $Kp_{735,4}$: 198,4—198,5° (BRÜHL, *A.* **200**, 189); Kp_{728}: 199,4° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). Dampfspannungskurve KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 621. Dichte beim Siedepunkt unter verschiedenen Drucken: NEUBECK, *Ph. Ch.* **1**, 657. D_4^{20}: 0,9986 (BRÜHL, *A.* **200**, 189; *Ph. Ch.* **16**, 216; RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10); $D^{20,3}$: 1,003, $D^{25,5}$: 0,998 (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **159**, 75); D_4^4: 1,0112; D_{15}^{15}: 1,0031; D_{25}^{25}: 0,997; D_{50}^{50}: 0,9852 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1245). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **66**, 142; *G.* **39** I, 573; vgl. dazu HANTZSCH, *Ph. Ch.* **68**, 204; *G.* **39** II, 512, in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 662, in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 43, 63. Schmelzpunkte der Gemische aus o-Toluidin und p-Nitrosodimethylanilin: KREMANN, *M.* **25**, 1317. n_α^{20}: 1,56650; n_D^{20}: 1,57276; n_γ^{20}: 1,60425 (BRÜHL, *A.* **200**, 189; *Ph. Ch.* **16**, 216). Veränderungen der Brechungsindices mit der Temperatur: PERKIN, *Soc.* **69**, 1. Absorption der alkoh. Lösung im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 290. Absorption der alkoh. Lösung des salzsauren o-Toluidins im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1359. Die alkoh. Lösung des o-Toluidins zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft intensive und andauernde blauviolette Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 89. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328; RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Viscosität von Mischungen aus o-Toluidin und m-Kresol: TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **3**, 234. Latente Verdampfungswärme: LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 122. Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen o-Toluidins bei konstantem Volumen: 963,8 CAL. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 152), bei konstantem Druck: 969,93 Cal. (SWARTS, *C.* **1909** I, 1989; *R.* **28**, 160). Spezifische Wärme: LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 109. Spezifische Wärme bei t°: 0,4706 + 0,0007 t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 383, 390).

o-Toluidin reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung gegen Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022). Wärmetönung beim Vermischen von o-Toluidin und Benzoesäure in Benzollösung: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1013. Für den Grad der Hydrolyse des salzsauren o-Toluidins in wäßr. Lösung wurden die folgenden Werte gefunden: bei 60° in $n/_{30}$-Lösung 5,5% (bestimmt durch Zuckerinversion) (WALKER, ASTON, *Soc.* **67**, 582), bei 25° in $n/_{10}$-Lösung 3,8%, in $n/_{32}$-Lösung 7,12% (bestimmt durch Verteilung zwischen Wasser und Benzol) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1717), bei 12° in $n/_{10000}$-Lösung 40,6% (bestimmt durch Farbänderung von Methylorange) (VELEY, *Soc.* **93**, 659), bei 25° in $n/_{32}$-Lösung 3,07%; Hydrolysenkonstante: $3,45 \times 10^{-5}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 322; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1198); bei 25° Hydrolysenkonstante: $3,38 \times 10^{-5}$ (bestimmt auf Grund der verschiedenen Beweglichkeit von o-Toluidin-Ionen und Wasserstoff-Ionen) (DENISON, STEELE, *Soc.* **89**, 1008; vgl. LANDOLT, BÖRNSTEIN, 4. Aufl., S. 1198). Für die elektrolytische Dissoziationskonstante k des o-Toluidins, berechnet aus der Hydrolyse des Hydrochlorids, die ihrerseits nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde (vgl. oben), werden folgende Werte angegeben[1]): bei 25°: $3,3 \times 10^{-10}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 322; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 4. Aufl., S. 1181), bei 18°: $2,95 \times 10^{-10}$, bei 25°: $3,5 \times 10^{-10}$ (DENISON, STEELE, *Soc.* **89**, 1009, 1386), bei 25°: $7,3 \times 10^{-11}$ (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726), bei 12°: $1,34 \times 10^{-10}$ (VELEY, *Soc.* **93**, 659). Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. Ch.* [8] **9**, 133. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1245.

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 63.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung der Wärme und der Elektrizität. o-Toluidin zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr teilweise in Dimethyl-carbazol $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3 \\ | \\ CH_3\cdot C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3087), Ammoniak und Wasserstoff (SEYBERTH, *B.* **26**, 2594). Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 780. Die Dämpfe des o-Toluidins zeigen unter dem Einfluß von Teslaströmen bei atmosphärischem Druck blaue Luminescenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 723; *B.* **33**, 1730).

Oxydation. Bei der elektrolytischen Oxydation des salzsauren oder des schwefelsauren o-Toluidins entsteht ein violetter Farbstoff (GOPPELSRÖDER, *D.* **223** [1877], 318; *C. r.* **82**, 1199; *Chem. N.* **34**, 118; *J.* **1876**, 129). Oxydation mit Chloraten (nach Art der Bildung von Anilinschwarz aus Anilin): NIETZKI, *B.* **11**, 1097; KIRPITSCHNIKOW, *C.* **1906** II, 38. o-Toluidin gibt mit Sulfomonopersäure („CAROschem Reagens") N-o-Tolyl-hydroxylamin (Syst. No. 1933) und o-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 317) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1677). Läßt sich mit Benzopersäure (Bd. IX, S. 178) zu o-Nitro-toluol oxydieren (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4815). Mit Kaliumpermanganat oxydiert, liefert o-Toluidin neben NH_3 und Oxalsäure 2.2'-Dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2094) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **11**, 1203; vgl. KISSEL, *Ж.* **12**, 360; *B.* **14**, 1403). Geschwindigkeit der Oxydation von o-Toluidin mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung: BRADSHAW, *Am.* **35**, 334. Oxydation des o-Toluidins mit Braunstein und Schwefelsäure führt zum Toluchinon (Bd. VII, S. 645) (CLARK, *Am.* **14**, 565; vgl. NIETZKI, *A.* **215**, 158; SCHNITER, *B.* **20**, 2283). Toluchinon entsteht auch bei der Destillation des salzsauren o-Toluidins mit $FeCl_3$ (LADENBURG, *B.* **10**, 1128 Anm.). o-Toluidin gibt mit $Na_2Cr_2O_7$ und Salzsäure 3.5.6-Trichlor-toluchinon (Bd. VII, S. 651) (ELBS, BRUNNSCHWEILER, *J. pr.* [2] **52**, 559). Wird durch 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform in 5-Chlor-2-amino-toluol (S. 835) und 2.2'-Dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2094) übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **76**, 465).

Halogenierung. Beim Bromieren des o-Toluidins in Alkohol oder Äther (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 966), in Eisessig (MÖHLAU, ÖHMICHEN, *J. pr.* [2] **24**, 477, 478) bei Gegenwart von Natriumacetat (FRIES, *A.* **346**, 165) oder beim Bromieren des salzsauren o-Toluidins in wäßr. Lösung (WROBLEWSKI, *A.* **166**, 187; N., WI.) entsteht 3.5-Dibrom-2-amino-toluol. Nach FRIES (*A.* **346**, 165) entstehen bei der Einw. von 32 g Brom auf 21,4 g o-Toluidin in Eisessig 15 g 5-Brom-2-amino-toluol und 14 g 3.5-Dibrom-2-amino-toluol. Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf bromwasserstoffsaures o-Toluidin in Eisessig entsteht das Perbromid des 3.5-Dibrom-2-amino-toluols $CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2 + HBr + Br_2$ (S. 840) (FRIES, *A.* **346**, 165). Aus o-Toluidin und Jod in Gegenwart von $CaCO_3$, etwas Äther und Wasser auf dem Dampfbad entsteht 5-Jod-2-amino-toluol (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 501).

Einwirkung von salpetriger Säure und von Salpetersäure und von ihren Derivaten. Bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus HNO_3 und As_2O_3) auf o-Toluidinsulfat in Alkohol unter Kühlung bildet sich o-Toluoldiazoniumsulfat (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 394; BROMWELL, *Am.* **16**, 563). o-Toluidin liefert in salzsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit o-Toluoldiazoniumchlorid (ERDMANN, *A.* **272**, 146). Werden 2 Mol.-Gew. o-Toluidin in 3 Mol.-Gew. Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser gelöst, die Lösung auf —5° abgekühlt, die Lösung von 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ zugegossen und zur Bindung der freien Salzsäure Natriumacetat zugesetzt, so entsteht o-Diazoaminotoluol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 2228) (*B.* FISCHER, WIMMER, *B.* **20**, 1582). Versetzt man 6 Mol.-Gew. o-Toluidin mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,19) und einer konz. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit bei 20°, so bildet sich 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol (o-Aminoazotoluol) (Syst. No. 2173) (WILLGERODT, LEWINO, *J. pr.* [2] **69**, 321). o-Toluidin gibt beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure 4-Nitro-2-amino-toluol (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 265); daneben entstehen 6-Nitro-2-amino-toluol und wenig 5-Nitro-2-amino-toluol (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1013). Bei der Einw. von N_2O_5 in CCl_4-Lösung auf eine äther. Lösung von o-Toluidin unter Kühlung entstehen o-Toluoldiazoniumnitrat, 5-Nitro-2-amino-toluol und o-Tolylnitramin (o-Diazotoluolsäure, Syst. No. 2219) (HOFF, *A.* **311**, 95). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf o-Toluidinnitrat, Eingießen des Reaktionsproduktes in Natronlauge und Behandlung mit Wasserdampf erhält man neben Acet-o-toluidid 5-Nitro-2-amino-toluol, geringe Mengen 3-Nitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 365) und Spuren von o-Diazotoluolsäure (HOFF, *A.* **311**, 104).

Einwirkung von Schwefel sowie von Halogeniden und Oxyden des Schwefels. o-Toluidin liefert beim Erhitzen mit Schwefel das Dehydrothio-o-toluidin nebenstehender Formel (Syst. No. 4345) (GATTERMANN, *B.* **22**, 425). Durch Kochen von o-Toluidin mit Thionylchlorid und Benzol entsteht Thionyl-o-toluidin (S. 831) (MICHAELIS, *B.* **24**, 753; *A.* **274**, 226). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit der äquimolekularen Menge konz. Schwefelsäure auf 200° bis 230° entsteht glatt 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1941). Bei der Behandlung von o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (50% SO_3)

entstehen unter 0° 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) und 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(5) (CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 67). In der Wärme (CL., J.), bei 160—180° (GERVER, *A.* **199**, 374) entsteht nur 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(5). Bei allmählichem Eintragen von Chlorsulfonsäure in eine Lösung von o-Toluidin in Chloroform unter Kühlung entsteht o-Tolylsulfamidsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$ (S. 831) (W. TRAUBE, *B.* **23**, 1656). Beim Kochen von o-Toluidin mit Sulfamidsäure entsteht das Ammoniumsalz der o-Tolylsulfamidsäure (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3162).

Einwirkung von Halogeniden, Oxyden, Sulfiden usw. des Phosphors und des Arsens. Aus PCl_5 und überschüssigem o-Toluidin entsteht Phosphorsäure-chlorid-tetra-o-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_4PCl$ (S. 833) (LEMOULT, *C. r.* **138**, 815; *Bl.* [3] **35**, 55; vgl. GILPIN, *Am.* **19**, 363). Bei 50—60-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf dem Wasserbad erhält man Phosphorsäure-dichlorid-o-toluidid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot POCl_2$ (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2578). Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 150° bildet sich Phosphorsäure-chlorid-di-o-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2POCl$ (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2578; vgl. RUDERT, *B.* **29**, 567). Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. (16,6 g) $POCl_3$ in 6 Mol.-Gew. (70 g) o-Toluidin erhält man Phosphorsäure-tri-o-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_3PO$ (RU. *B.* **29**, 565). Durch mehrtägiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ entsteht dimeres Thiophosphorsäure-chlorid-o-tolylimid (S. 834) (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1242; vgl. M., *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291). Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. (17 g) $PSCl_3$ in 6 Mol.-Gew. (64 g) o-Toluidin bildet sich Thiophosphorsäure-tri-o-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_3PS$ (RUDERT, *B.* **29**, 569). o-Toluidin gibt mit Arsensäure bei 170—200° 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$ (Syst. No. 2325) (O. ADLER, R. ADLER, *B.* **41**, 932; W. ADLER, D. R. P. 215251; *C.* **1909** II, 1709) und Bis-[4-amino-3-methyl-phenyl]-arsinigsäure $[H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_2AsO \cdot OH$ (Syst. No. 2320) (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1675; B., *B.* **41**, 2371; PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **93**, 1181).

Einwirkung sonstiger anorganischer Agenzien auf o-Toluidin. Beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in eine Lösung von o-Toluidin in Benzol entsteht die Verbindung $3CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2SiF_4$ (S. 784) (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 172). Durch Vermischen der benzolischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid und 4 Mol.-Gew. o-Toluidin wird Kieselsäure-dichlorid-di-o-toluidid (S. 835) erhalten (HARDEN, *Soc.* **51**, 44; vgl. auch HAROLD, *Am. Soc.* **20**, 27). Bei der Einw. von $SiCl_4$ auf 8 Mol.-Gew. o-Toluidin in Benzol entsteht Kieselsäure-tetra-o-toluidid (S. 835) (REYNOLDS, *Soc.* **55**, 480). Überführung von o-Toluidin in ein Natriumderivat durch Einw. von metallischem Natrium und Ätzkali bei 200°: Basler Chem. Fabr., D. R. P. 205493; *C.* **1909** I, 807.

Beispiele für die Einwirkung von Halogen-, Nitroso- und Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe. Geschwindigkeit der Umsetzung von o-Toluidin mit Methylbromid und mit Allylbromid: MENSCHUTKIN, *B.* **30**, 2967; **31**, 1425; *Ж.* **29**, 630. Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf den Verlauf dieser Reaktion: MEN., *Ж.* **32**, 52; *C.* **1900** I, 1072. Beim Erhitzen von überschüssigem o-Toluidin mit Brombenzol und Natronkalk auf 390° entsteht Phenyl-o-toluidin (S. 787) (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] **48**, 461). Beim Erhitzen von Methylenchlorid mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin im Druckrohr auf 110—115° entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{15}H_{18}N_2$ vom Schmelzpunkt 135° (S. 784) (GRÜNHAGEN, *A.* **259**, 302). Durch Erhitzen von Methylenjodid mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin unter Zusatz von trocknem Kaliumcarbonat auf 150° bildet sich eine Verbindung $C_{15}H_{18}N_2$ vom Schmelzpunkt 156—158° (S. 784) (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 283, 284). Erhitzt man o-Toluidin mit Äthylenbromid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **7**, 231; COLSON, *Bl.* [2] **48**, 799) in Gegenwart von entwässertem Natriumcarbonat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1982; BI., NASTVOGEL, *B.* **23**, 2031), so entstehen N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin (S. 825) und 1.4-Di-o-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit 1.2-Dibrom-propan entsteht N.N'-Di-o-tolyl-propylendiamin (S. 828) (TRAPESONZJANZ, *B.* **25**, 3276), beim Erwärmen mit Trimethylenbromid in Alkohol N.N'-Di-o-tolyl-trimethylendiamin (S. 828) (SCHOLTZ, *B.* **32**, 2255). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit 3-Chlor-1-brompropan (Bd. I, S. 109) entsteht zunächst ein bei 185—186° schmelzendes Salz $C_{13}H_{20}NClBr_2$, dann 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3063) (PINKUS, *B.* **25**, 2804). o-Toluidin liefert beim Erwärmen mit 1.4-Dibrom-pentan in Alkohol N.N'-Di-o-tolyl-α-methyl-tetramethylendiamin (SCHOLTZ, FRIEHMELT, *B.* **32**, 851), mit 1.5-Dibrom-pentan N.N'-Di-o-tolyl-pentamethylendiamin (S. 828) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 855). o-Toluidin gibt mit Chloroform und alkoh. Kalilauge o-Tolylisocyanid (S. 788) (NEF, *A.* **270**, 309). — Erhitzt man o-Toluidin mit gepulvertem Natriumhydroxyd und Nitrobenzol, so bildet sich 2-Methyl-azobenzol (Syst. No. 2094) (JACOBSON, LISCHKE, *B.* **28**, 2544; BAYER & Co. und Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 52839; *Frdl.* **2**, 422). Aus o-Toluidin und o-Nitroso-nitrobenzol (Bd. V, S. 256) in Eisessig entsteht 2'-Nitro-2-methyl-azobenzol (Syst. No. 2094) (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **39**, 3818).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen. Erhitzt man 750 g o-Toluidin und 700 g Salzsäure im Autoklaven mit 400 g bezw. 670 g Methylalkohol 1 Tag

bezw. 2 Tage auf 200—220°, so entsteht ein an Methyl-o-toluidin reiches Basengemisch bezw. reines Dimethyl-o-toluidin (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **11**, 2278, 2279). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 250—300° unter Druck bilden sich 4-Amino-m-xylol (Syst. No. 1704) und eso-Amino-mesitylen (LIMPACH, *B.* **21**, 641). Bei 8-stdg. Erhitzen des bromwasserstoffsauren o-Toluidins mit 1 bezw. 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 145—150° oder des jodwasserstoffsauren o-Toluidins mit 1 bezw. 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 125° erhält man in guter Ausbeute Methyl-o-toluidin bezw. Dimethyl-o-toluidin (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29). Durch 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem o-Toluidin mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 120—130° erhält man neben Dimethyl-o-toluidin auch etwas Trimethyl-o-tolyl-ammoniumbromid (SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 253). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf die äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin entstehen Methyl-o-toluidin und methylschwefelsaures o-Toluidin (ULLMANN, *A.* **327**, 108). o-Toluidin gibt mit der äquimolekularen Menge Phenol eine Additionsverbindung (KREMANN, *M.* **27**, 100). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Resorcin, 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und $CaCl_2$ bei 260—280° im geschlossenen Rohr, so entsteht 3'-Oxy-2-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1840) (PHILIP, *J. pr.* [2] **34**, 70). Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen Hydrochinon, o-Toluidin und $CaCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 240° bis 250° entsteht 4'-Oxy-2-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1846) neben wenig N.N'-Di-o-tolyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1768) (PH., *J. pr.* [2] **34**, 57). N.N'-Di-o-tolyl-p-phenylendiamin entsteht als Hauptprodukt, wenn man 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 2 Mol.-Gew. $CaCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 280—290° erhitzt (PH., *J. pr.* [2] **34**, 65). Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von o-Nitro-toluol (SKRAUP, *M.* **2**, 153) oder von Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 705) erhält man 8-Methyl-chinolin (Syst. No. 3079).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, von Oxy-oxo-Verbindungen und von ihren Derivaten. Mischt man 15 g o-Toluidin mit 225 ccm einer wäßrigen Formaldehydlösung, die in 100 ccm 1,2 g Formaldehyd enthält, so entsteht Anhydroformaldehyd-o-toluidin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{<}{CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}{>}CH_2$ (Syst. No. 3796) (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* **18**, 3308). Einw. von Anhydroformaldehyd-o-toluidin auf o-Toluidin s. S. 780. Beim Stehen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd entsteht Methylen-di-o-toluidin $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH_2$ (S. 788) (EIBNER, *A.* **302**, 349). In guter Ausbeute entsteht letzteres Produkt auch, wenn man zu einer Mischung von 214 Tln. o-Toluidin, 50 Tln. Alkohol und 30 bis 50 Tln. Ätzkali 77 Tle. einer 39%igen Formaldehydlösung fließen läßt und dann noch einige Zeit erwärmt (EBERHARDT, WALTER, *B.* **27**, 1807). Über weitere Formaldehydderivate des o-Toluidins vgl. ORLOW, Ж. **37**, 1264; *C.* **1909** I, 1415. Aus o-Toluidin, schwefliger Säure und Formaldehyd in wäßr. Lösung entsteht die Verbindung $H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$ (Syst. No. 1787) (GEIGY & Co., D. R. P. 148760; *C.* **1904** I, 554). Aus o-Toluidin und konz. Formaldehydnatriumdisulfitlösung entsteht die Verbindung $CH_3\cdot C_3H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 788) (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2801). o-Toluidin bildet mit formaldehyd-sulfoxylsaurem Natrium (Bd. I, S. 577) die Verbindung $CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_2Na)$ (S. 788) (REINKING, DEHNEL, LABHARDT, *B.* **38**, 1073, 1079; vgl. BUCHERER, SCHWALBE, *Z. Ang.* **17**, 1450). Aus Acetaldehyd und o-Toluidin entstehen in wäßr. Lösung je nach den Bedingungen cis- und trans-$\alpha.\gamma$-Di-o-toluidino-α-butylen (S. 828) (EIBNER, PELTZER, *B.* **33**, 3460; vgl. EI., *A.* **316**, 69, 75; **329**, 210, 224). Erwärmt man o-Toluidin mit Paraldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbad, so entsteht 2.8-Dimethyl-chinolin (Syst. No. 3080) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2469; vgl. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* **1**, 187). Aus 1 Mol.-Gew. Chloral und 2 Mol.-Gew. o-Toluidin entsteht [$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-äthyliden]-di-o-toluidin (S. 788) (WHEELER, *Am. Soc.* **30**, 141). o-Toluidin reagiert mit Hexachloraceton (Bd. I, S. 657) unter Bildung einer Verbindung $C_9H_8ONCl_3$ (S. 784) (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 215; vgl. HELLER, *A.* **332**, 265). Aus Benzaldehyd und o-Toluidin (ÉTARD, *C. r.* **95**, 730) sowie aus Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) und o-Toluidin (LACHOWICZ, *M.* **9**, 698) entsteht Benzal-o-toluidin. Beim 8-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 110—120° entsteht 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (C. ULLMANN, *J. pr.* [2] **36**, 252, 270). Beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) und 2 Mol.-Gew. o-Toluidin im doppelten Vol. Alkohol entsteht Phenacyl-o-toluidin (Syst. No. 1873) (BISCHLER, *B.* **25**, 2865). Durch Erwärmen von Glyoxal (Bd. I, S. 759) mit o-Toluidin und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge auf 150° erhält man Chinolin (KULISCH, *M.* **15**, 276). Beim 12-stdg. Erwärmen einer verdünnten alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Glyoxalnatriumdisulfit (Bd. I, S. 760) auf dem Wasserbad entsteht o-Toluidinoessigsäure-o-toluidid (S. 829) (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3254). Beim Zusammenreiben von salzsaurem o-Toluidin, Chinon-

chlorimid (Bd. VII, S. 619) und Kochsalz entsteht ein Indophenol $C_{13}H_{12}ON_2$ (s. bei p-Amino-phenol, Syst. No. 1841) (WEILER-TER MEER, D. R. P. 189212; *Frdl.* 9, 230; *C.* 1907 II, 1564). Durch Kochen von β-Naphthochinon (*Bd.* VII, S. 709) und o-Toluidin in Alkohol entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4) bezw. 4-o-Toluidino-naphthochinon-(1.2) (S. 790) (ELSBACH, *B.* 15, 689). Erhitzt man o-Toluidin und Benzil (Bd. VII, S. 747) auf 160°, so entsteht *B*enzil-mono-o-tolylimid (BANDROWSKI, *M.* 9, 688; vgl. KULISCH, *M.* 16, 352). *B*eim Erhitzen von o-Toluidin mit *B*enzoin (Bd. VIII, S. 167) entsteht ms-o-Toluidino-des-oxybenzoin (Syst. No. 1873) (*BAN.*, *M.* 9, 693). Erhitzt man Benzoin mit o-Toluidin und salz-saurem o-Toluidin 2—3 Stdn. auf den Siedepunkt des Gemisches, so entsteht 7-Methyl-2.3-di-phenyl-indol (Syst. No. 3092) (JAPP, MURRAY, *B.* 26, 2641; *Soc.* 65, 893). Aus o-Toluidin und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (*Bd.* VIII, S. 300) in wenig Alkohol entsteht 2-o-Toluidino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (ELSBACH, *B.* 15. 689).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren, Oxy-carbonsäuren, Oxo-carbonsäuren und ihren Derivaten. Zur Toluididbildung aus o-Toluidin mit Säuren vgl. BISCHOFF, *B.* 30, 2467. Umsetzungsverhältnisse bei der Reaktion zwischen o-Toluidin mit bromierten Säureestern (Bildung von Toluidinosäureestern): BISCHOFF, *B.* 30, 2464; 31, 3025. Bei mehrstündigem Kochen von o-Toluidin mit Ameisensäure entsteht Form-o-toluidid (S. 791) (LADENBURG, *B.* 10, 1129; TOBIAS, *B.* 15, 2446). Geschwindig-keit der Reaktion zwischen o-Toluidin und Ameisensäure: GOLDSCHMIDT, BRÄUER, *B.* 36, 104. o-Toluidin gibt mit 1 Mol.-Gew. Formamid in Eisessig Form-o-toluidid (HIRST, COHEN, *Soc.* 67, 830). Aus o-Toluidin und Orthoameisensäureäthylester ent-steht N.N'-Di-o-tolyl-formamidin (S. 791) (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 473). N.N'-Di-o-tolyl-formamidin entsteht ferner aus o-Toluidin und salzsaurem Dichlormethylform-amidin (Bd. II, S. 90) in Benzol (DAINS, *B.* 35, 2500). Beim Kochen von o-Toluidin mit Eisessig entsteht Acet-o-toluidid (S. 792) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 72, 77). Ge-schwindigkeit der Toluididbildung aus überschüssigem o-Toluidin und Essigsäure bei 100°: GOLDSCHMIDT, WACHS, *Ph. Ch.* 24, 359. Einfluß von Halogenwasserstoffsäuren auf die Geschwindigkeit der Toluididbildung aus 4 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Essigsäure bei 182°: MENSCHUTKIN, Ж. 35, 346; 38, 285; *C.* 1903 II, 324. Acet-o-toluidid entsteht ferner aus o-Toluidin und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* 42, 3481; 1906 I, 551). Bei 1-stdg. Kochen von o-Toluidin mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid erhält man 7% Acet-o-toluidid und 81% Diacetyl-o-toluidin (SUDBOROUGH, *Soc.* 79, 537). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Chloressigsäure und Wasser (STAATS, *B.* 13, 137; COSACK, *B.* 13, 1091; EHRLICH, *B.* 16, 204; STEPPES, *J. pr.* [2] 62, 491) unter Zusatz von Natriumacetat (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 22, 1787) entsteht o-Toluidinoessigsäure. *B*eim Kochen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester erhält man o-Toluidinoessigsäure-o-toluidid (S. 829) (EHRLICH, *B.* 16, 205). Bei 12-stdg. Erhitzen von 103 g o-Toluidin mit 30 g Dichloressigsäure auf dem Wasserbade bilden sich *B*is-[4-amino-3-methyl-phenyl]-essigsäure (Syst. No. 1907) (HELLER, *A.* 375 [1910], 262, 272) und 7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(3) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3221) (OSTROMYSSLENSKI, *B.* 40, 4974). o-Toluidinmagnesiumjodid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$, erhalten aus o-Toluidin und Methylmagnesiumjodid (BODROUX, *C. r.* 136, 1428; *Bl.* [3] 33, 831) reagiert mit Jodessig-säureäthylester unter *B*ildung von Jodacet-o-toluidid (*B*o., *Bl.* [3] 35, 519). Bei der Einw. von Thioessigsäure auf o-Toluidin entsteht Acet-o-toluidid (PAWLEWSKI, *B.* 35, 110). o-Toluidin gibt mit α.β-Dibrom-acrylsäure (Bd. II, S. 404) in Alkohol Brommalondialdehyd-bis-o-tolylimid (?) (S. 789) (MABERY, KRAUSE, *B.* 22, 3309; vgl. SIMONIS, *B.* 34, 515). Aus Brompropiolsäure erhält man mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin in alkoh. Lösung Malonsäure-di-o-toluidid (S. 799) (MABERY, KRAUSE, *B.* 22, 3308). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. *B*enzoyl-chlorid, so entsteht Benz-o-toluidid (S. 795) (BRÜCKNER, *A.* 205, 130; JACOBSON, HUBER, *B.* 41, 663). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin und 2 Mol.-Gew. *B*enzoylchlorid entsteht Dibenzoyl-o-toluidin (S. 796) (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* 65, 590). Bei mehrtägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Benzonitril und 2 At.-Gew. Natrium in *B*enzol entsteht N-o-Tolyl-benzamidin (S. 795) (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] 54, 124). Beim Kochen von o-Chlor-benzoesäure mit o-Toluidin und etwas Kupferpulver (ULLMANN, *B.* 36, 2384) in Gegenwart von überschüssigem Kaliumcarbonat (ULL., BADER, *A.* 355, 323) oder bei langem Kochen von o-chlorbenzoesaurem Kalium mit o-Toluidin, Kupferpulver und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *C.* 1903 II, 1097) bildet sich N-o-Tolyl-anthranilsäure.

Durch Erhitzen von oxalsaurem o-Toluidin auf 200° (L. WEISS in v. FEHLINGS Neuem Handwörterbuch der Chemie, 4. Bd. [Braunschweig 1886], S. 957) oder durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin auf 220° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 6, 739; vgl. LADENBURG, *B.* 10, 1129) erhält man Oxalsäure-di-o-toluidid (S. 797). Beim Kochen von saurem o-Toluidin-oxalat mit Alkohol bildet sich o-tolyl-oxamidsaures o-Toluidin (ANSELMINO, *C.* 1906 I, 753). Erhitzt man o-Toluidin mit dem Kaliumsalz des Oxalsäure-monoäthylesters auf 180—190°, so entsteht Oxalsäure-mono-o-toluidid (MAUTHNER, SUIDA,

M. 7, 234). Erhitzt man äquimolekulare Mengen von o-Toluidin und Oxalsäurediäthylester, so entsteht Oxalsäure-äthylester-o-toluidid (M., S., *M.* 9, 737). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester entsteht Oxalsäure-di-o-toluidid (M., S., *M.* 7, 233). o-Toluidin verbindet sich in alkoh. Lösung mit Dicyan zu Oxalsäure-bis-o-tolylamidin (S. 797) (BLADIN, *Bl.* [2] 41, 128). o-Toluidin liefert mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure in Äther saures malonsaures o-Toluidin, welches bei der Einw. von PCl_5 in Benzol Dichloressigsäure-o-toluidid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$, 2.3-Dichlor-4-oxy-8-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) und geringe Mengen 2.3.4-Trichlor-8-methyl-chinolin (Syst. No. 3079) gibt (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2984). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Toluidin und Malonsäure entsteht Malonsäure-mono-o-toluidid (S. 799) (RÜ., HO., *B.* 16, 2971, 2973). Aus Malonsäurediäthylester und o-Toluidin bildet sich Malonsäure-di-o-toluidid (WHITELEY, *Soc.* 83, 39; REISSERT, MORÉ, *B.* 39, 3301) und Malonsäure-äthylester-o-toluidid (WH.). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure entsteht N-o-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) (MICHAEL, *B.* 10, 579; v. BECHI, *B.* 12, 25, 321). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure entsteht Bernsteinsäure-di-o-toluidid (?) [1]), neben viel N-o-Tolyl-succinimid (v. BECHI, *B.* 12, 323). Aus o-Toluidin und Phthalsäureanhydrid entsteht N-o-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) (FROEHLICH, *B.* 17, 2679; vgl. PIUTTI, *A.* 227, 206). Zur Reaktion zwischen o-Toluidin und Phthalylchlorid vgl. KUHARA, FUKUI, *Am.* 26, 458; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 21, 339.

Aus Chlorameisensäureäthylester und o-Toluidin entsteht o-Tolyl-urethan (S. 800) (LACHMANN, *B.* 12, 1350; NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2324; COSACK, *B.* 12, 1450; 13, 1090). Aus o-Toluidin und $COCl_2$ entsteht N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801) (GIRARD, *B.* 6, 444). Aus salzsaurem o-Toluidin und Kaliumcyanat entsteht o-Tolyl-harnstoff (S. 801) (COSACK, *B.* 13, 1089). Beim mehrtägigen Erhitzen von o-Toluidin und Harnstoff entsteht N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (GIRARD, *B.* 6, 444; NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2325). Aus salpetersaurem o-Toluidin und Cyanamid in siedendem absol. Alkohol entsteht salpetersaures o-Tolyl-guanidin (S. 803) (Höchster Farbw., D. R. P. 172979; *C.* 1906 II, 984). Aus äquimolekularen Mengen von salzsaurem o-Toluidin und Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) entsteht beim Erhitzen salzsaures ω-o-Tolyl-biguanid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (S. 803) (BRUTEL, *A.* 310, 337). Perchlormethylmercaptan (Bd. III, S. 135) reagiert mit o-Toluidin unter Bildung von S-[Trichlormethyl]-N-o-tolyl-thiohydroxylamin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot S \cdot CCl_3$ [2]) (Syst. No. 1933) (RATHKE, *B.* 19, 396). o-Toluidin gibt mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (GIRARD, *B.* 4, 985) unter Zusatz einiger Tropfen Alkalilauge (BERGER, *B.* 12, 1854) N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff. Diese Verbindung entsteht auch beim Schütteln von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. CS_2 in Gegenwart von 3%iger H_2O_2-Lösung (v. BRAUN, *B.* 33, 2727). Aus o-Toluidin, CS_2 und Ammoniak entsteht o-tolyldithiocarbamidsaures Ammonium (S. 811) und N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] 65, 370). Durch Kochen äquimolekularer Mengen o-Toluidin mit Glykolsäure (Bd. III, S. 228) entsteht Glykolsäure-o-toluidid (S. 816) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 59). Beim Erhitzen von Acetaldehydcyanhydrin in wäßr. Lösung und o-Toluidin entsteht α-o-Toluidino-propionsäure-nitril (S. 819) (TIEMANN, STEPHAN, *B.* 15, 2038). Analog liefert o-Toluidin mit Acetoncyanhydrin in Äther α-o-Toluidino-isobuttersäure-nitril (S. 820); dieselbe Verbindung entsteht auch aus salzsaurem o-Toluidin, Aceton und Kaliumcyanid in Äther, Ligroin oder Benzol (BUCHERER, GROLÉE, *B.* 39, 994; vgl. MULDER, *R.* 28, 181). Durch Einw. von $POCl_3$ auf ein äquimolekulares Gemisch von o-Toluidin und Salicylsäure, Lösen des Reaktionsproduktes in Natronlauge und Einleiten von CO_2 in die Lösung erhält man Salicylsäure-o-toluidid (S. 821) (PICTET, HUBERT, *B.* 29, 1191). Reaktion zwischen o-Toluidin und Benzilsäure: v. LIEBIG, *J. pr.* [2] 78, 47. Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) auf ca. 140—150° erhält man je nach den Versuchsbedingungen [l-Äpfelsäure]-mono-o-toluidid (S. 822), [l-Äpfelsäure]-di-o-toluidid und N-o-Tolyl-äpfelsäureimid $\begin{matrix} HO \cdot HC \cdot CO \\ H_2C \cdot CO \end{matrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3240) (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2043, 2044). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. saurem weinsaurem o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. o-Toluidin auf 160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2049) oder von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Weinsäure auf 160° (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* 83, 1357) entsteht [d-Weinsäure]-di-o-toluidid (S. 822). Das o-Toluidinsalz der Schleimsäure (Bd. III, S. 581) gibt bei der Destillation N-o-Tolyl-pyrrol (Syst. No. 3048) (PICTET, LONG, *B.* 37, 2795).

Aus o-Toluidin und Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in Äther entstehen α-o-Tolylimino-propionsäure (S. 823), α-o-Tolylimino-γ-o-toluidino-n-valeriansäure (?) (S. 829) und 2.8-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3259) (SIMON, *A. ch.* [7] 9, 476). Zur Reaktion

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BARNICOAT, *Soc.* 1927, 2927.

[2]) Diese schon von RATHKE angenommene Konstitution wird von JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* 38 [1916], 1860, bestätigt.

zwischen o-Toluidin und Brenztraubensäureäthylester in Alkohol in Gegenwart von $ZnCl_2$ vgl.: Kulisch, *M.* **16**, 355; Koenig, Stockhausen, *B.* **35**, 2556, 2560. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Toluidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad bildet sich 8-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) (Doebner, Giesecke, *A.* **242**, 298). Läßt man äquimolekulare Mengen Acetessigsäuremethylester und o-Toluidin bei Zimmertemperatur stehen, so entsteht β-o-Tolylimino-buttersäure-methylester bezw. β-o-Toluidino-crotonsäure-methylester (S. 823) (Conrad, Limpach, *B.* **21**, 523). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Acetessigester und o-Toluidin auf 150° im Druckrohr erhält man Acetessigsäure-o-toluidid (Knorr, *B.* **17**, 542; *A.* **245**, 368). Bei gelindem Erwärmen von 3 Tln. o-Toluidin mit 1 Tl. β-Brom-lävulinsäure (Bd. III, S. 676) entsteht 2.3.7-Trimethyl-indol (Syst. No. 3072) (Wolff, *B.* **21**, 3362). o-Toluidin gibt mit Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd beim Erhitzen in Alkohol 1-o-Tolyl-4.5-dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin (Syst. No. 3225) (Borsche, *B.* **42**, 4078). Beim Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (Bd. X, S. 832) mit o-Toluidin in Eisessig entsteht 1-o-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3265) (Paal, Braikow, *B.* **22**, 3087, 3088). Aus 2 Mol.-Gew. o-Toluidin, gelöst in verd. Essigsäure, und 1 Mol.-Gew. Dioxymalonsäuredimethylester (Bd. III, S. 768) entsteht Di-o-toluidino-malonsäure-dimethylester (S. 824) neben anderen Produkten (Schmitt, *C. r.* **141**, 49; *A. ch.* [8] **12**, 431). Äquimolekulare Mengen o-Toluidin und Acetondicarbonsäurediäthylester (Bd. III, S. 791) setzen sich bei mehrtägigem Stehen zum β-o-Tolylimino-glutarsäure-diäthylester bezw. β-o-Toluidino-glutaconsäure-diäthylester (S. 825) um (Schroeter, *B.* **39**, 3189).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxo-Verbindungen, Amino-carbonsäuren, sowie ihren Derivaten. Oxydation der Gemische von o- und p-Toluidin mit Anilin s. S. 101. Beim Erhitzen von o-Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 280° entsteht Phenyl-o-toluidin neben Diphenylamin und o.o-Ditolylamin (Girard, Willm, *Bl.* [2] **25**, 248). Überführung von o-Toluidin in einen olivefärbenden Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit p-Nitranilin und Schwefel: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 209039; *C.* **1909** I, 1626. Beim Erhitzen von 1 Tl. Anhydroformaldehydanilin (Syst. No. 3796) mit 5 Tln. o-Toluidin und 2,5 Tln. salzsaurem o-Toluidin auf 100° entsteht 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (Höchster Farbw., D. R. P. 55565; *Frdl.* **2**, 55; **3**, 68). Erhitzt man 1 Tl. o-Toluidin und 5 Tle. salzsaures o-Toluidin mit 1 Tl. Anhydroformaldehydanilin (Syst. No. 3796) oder mit 1 Tl. Anhydroformaldehyd-o-toluidin (Syst. No. 3796) unter Zusatz von o-Nitro-toluol und Eisenfeile oder Eisenchlorür 2—3 Stdn. auf ca. 170°, so entsteht 4.4′.4″-Triamino-3.3′.3″-trimethyl-triphenylcarbinol (Syst. No. 1867) (Höchster Farbw., D. R. P. 59775; *Frdl.* **3**, 114). Aus o-Toluidin und Xanthenwasserstoff (Syst. No. 4445) entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbade ω-o-Tolyl-dithiobiuret (S. 809) (Fromm, Schneider, *A.* **348**, 170). Wird 4.4′-Diamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787) mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin behandelt, so bildet sich 4.4′-Diamino-3-methyl-diphenylmethan (Vongerichten, Bock, *C.* **1903** II, 441). Bei Gegenwart von Oxydationsmitteln wird aus den genannten Agenzien 4.4′.4″-Triamino-3.3′.3″-trimethyl-triphenylcarbinol (Syst. No. 1867) gebildet (Höchster Farbw., D. R. P. 59775; *Frdl.* **3**, 113; Vong., Bock). Erhitzt man 4.4′.4″-Triamino-triphenylmethan (Syst. No. 1808) mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin, so bildet sich 4.4′.4″-Triamino-3.3′.3″-trimethyl-triphenylmethan (Vong., Bock). Wird o-Toluidin mit salzsaurem m-Amino-phenol (Syst. No. 1840) 8 Stdn. im Autoklaven auf 210—220° erhitzt, so erhält man 3-o-Toluidino-phenol (Syst. No. 1840) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 46869; *Frdl.* **2**, 13). Durch gemeinsame Oxydation von o-Toluidin und p-Amino-phenol mit $FeCl_3$ in Gegenwart von Natriumacetat entsteht ein Indophenol $C_{13}H_{12}ON_2$ (s. bei p-Amino-phenol, Syst. No. 1841) (Gnehm, Bots, *J. pr.* [2] **69**, 172). Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Michlers Hydrol, Syst. No. 1859) entsteht 4.4′-Bis-dimethylamino-α-o-toluidino-diphenylmethan (Syst. No. 1804) (Möhlau, Heinze, *B.* **35**, 363). Erhitzt man 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit o-Toluidin und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad, so entsteht 4-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenyl-methan (Syst. No. 1808) (Bielecki, Koleniew, *C.* **1908** II, 877; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27032; *Frdl.* **1**, 77). Erhitzt man dagegen o-Toluidin mit 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol und konz. Schwefelsäure auf 50—60°, so entsteht 3-Amino-4′.4″-bis-dimethyl-amino-4-methyl-triphenylmethan (Syst. No. 1808) (B., K.; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 109664; *Frdl.* **5**, 194; *C.* **1900** II, 459). Erhitzt man o-Toluidin mit Phenacylanilin (Syst. No. 1873), so entsteht 7-Methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) (Bischler, *B.* **25**, 2870). Erhitzt man 4 Tle. o-Toluidin mit 1 Tl. ms-Anilino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) (vgl. Japp, Murray, *B.* **29**, 2640), so entsteht 7-Methyl-2.3-diphenyl-indol (Syst. No. 3092) (Bischler, Fireman, *B.* **29**, 1344). Beim Kochen von o-Toluidin mit den Estern oder dem Amid des Glycins (am besten in Form der salzsauren Salze angewandt) entsteht Glycin-o-toluidid (S. 829) (Majert, D. R. P. 59874; *Frdl.* **3**, 918).

Beispiele für die Einwirkung von Diazo-Verbindungen. Läßt man salzsaures o-Toluidin mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat oder von Natriumdicarbonat reagieren, so entsteht wenig 4-Amino-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2173) neben anderen Produkten (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 420). Setzt man salzsaures o-Toluidin mit p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat um, so entsteht 4'-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und daneben wenig 4'-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2173) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 462). p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) gibt mit salzsaurem o-Toluidin o-Toluoldiazoniumchlorid und Sulfanilsäure neben wenig 4-Amino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') (Syst. No. 2173) (GRIESS, *B.* **15**, 2189).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Beim Kochen von 4-Brom-cumarin (Benzotetronsäurebromid) $C_6H_4<\begin{matrix}CBr:CH\\ O—CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2464) mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin in alkoh. Lösung bildet sich 4-o-Toluidino-cumarin bezw. 4-o-Tolylimino-cumarin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 2479) (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 205). Einw. von Phthalsäureanhydrid auf o-Toluidin s. S. 779. Kocht man das Dichlorfluoran nebenstehender Formel (Syst. No. 2751) mehrere Stunden mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Toluidin in Phenollösung, so erhält man Chlor-o-toluidino-fluoran (Syst. No. 2933) (Höchster Farbw., D. R. P. 85885; *Frdl.* **4**, 234). Bei der Einw. von 5,3 g Bromcyan auf ein Gemisch von 10,7 g o-Toluidin und 4 g Pyridin in 50 ccm absol. Alkohol entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des *1-o-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-o-tolylimids* $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + HBr$ (S. 789) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 42; vgl. K., *J. pr.* [2] **70**, 23, 52; ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 340). Das entsprechende chlorwasserstoffsaure Salz dieser Verbindung entsteht bei der Einw. von o-Toluidin auf N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in alkoh. Lösung (Z., H., M., *A.* **333**, 314, 324).

Cl· O ·Cl
C
O
CO

Biochemisches Verhalten.

o-Toluidin fällt Eiweißlösungen (HAMMERBACHER, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **33**, 96; *C.* **1884**, 539). Giftwirkung des o-Toluidins: GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 365.

Verwendung.

o-Toluidin findet Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen, z. B. Fuchsin (Syst. No. 1866; vgl. *Schultz, Tab.* No. 512), Neufuchsin (Syst. No. 1867; vgl. *Schultz, Tab.* No. 513), **Safranin** (vgl. *Schultz, Tab.* No. 679) [bezw. Tolusafranin (Syst. No. 3748)]. Vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 68, 69, 280, 281, 582, 683, 687, 703, 704, 705, 888.

Analytisches.

Reaktionen des o-Toluidins. o-Toluidin, in $H_2SO_4 + H_2O$ gelöst, gibt mit einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4 + H_2O$ eine blaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in ein beständiges Rotviolett übergeht (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **10**, 200; *A. ch.* [4] **26**, 232). Gibt man zur Lösung von o-Toluidin in $H_2SO_4 + H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht eine Orangefärbung (LORENZ, *A.* **172**, 180). Zur äther. Lösung der Base wird ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung gegeben; die wäßr. Schicht färbt sich gelb bis braun (bei Gegenwart von Anilin würde sie blau gefärbt sein: Nachweis von Anilin neben o-Toluidin; vgl. ROSENSTIEHL, *J.* **1878**, 700); der Äther wird abgehoben und mit verd. Schwefelsäure geschüttelt; er färbt sich dadurch rotviolett (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **10**, 202; *A. ch.* [4] **26**, 237). Farbreaktion mit NaOBr: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1421. Fügt man zur Lösung eines p-Toluylendiaminsalzes eine Spur o-Toluidinsalz und dann $FeCl_3$ ($K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2), so tritt eine grüne Färbung auf (Unterschied von p- und m-Toluidin) (NIETZKI, *B.* **10**, 1157).

Nachweis von p-Toluidin im o-Toluidin. Man behandelt mit heißer wäßriger Oxalsäurelösung, zersetzt die erhaltenen Krystalle und die Mutterlauge getrennt mit Natronlauge, acetyliert die entstandenen beiden Anteile und bestimmt die Erstarrungspunkte beider Anteile, die bei Abwesenheit von p-Toluidin übereinstimmend bei 109,15° liegen müssen (HOLLEMAN, *R.* **27**, 459). — Erkennung eines Gehaltes des o-Toluidins an p-Toluidin auf Grund der Schmelzpunkte der salzsauren Salze: ULLMANN, *B.* **31**, 1699.

Bestimmung von o-Toluidin neben p-Toluidin durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes des Gemenges, Tabellen hierzu: LUNGE, *Ch. I.* **8**, 74; *Fr.* **24**, 459. — Zur Bestimmung des p-Toluidins in Gemischen mit o-Toluidin auf Grund des verschiedenen Verhaltens der salzsauren Salze gegen Kaliumdichromat vgl. SCHOEN, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **58** [1888], 365; *Ch. Z.* **12**, 494; vgl. dagegen TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* **48** [1926], 2163). — Über Verfahren zur Trennung des p-Toluidins von o-Toluidin durch Behandlung des Basengemisches mit Oxalsäure, mit der das p-Toluidin ein schwerer lösliches Salz bildet,

vgl.: ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] 17, 4; MINIATI, BOOTH, COHEN, *Journ. Soc. chem. Ind.* 6 [1887], 418; HÄUSSERMANN, *Ch. I.* 10, 55; *Fr.* 28, 750; HARMSEN, Die Fabrikation der Teerfarbstoffe und ihrer Rohmaterialien [Berlin 1889], S. 70; GLASMANN, B. 36, 4260. — Trennung von p- und o-Toluidin durch Überführung des Basengemisches in ein Gemisch der Acettoluidide und Trennung der letzteren durch Lösen in Eisessig und Versetzen mit einer geeigneten Menge Wasser, wodurch Acet-p-toluidid gefällt wird: SCHOOP, *Ch. Z.* 9, 1785. — Quantitative Bestimmung von Anilin und (o + p)-Toluidin durch Titrieren der Lösung der Basen in HBr und $KBrO_3$: REINHARDT, *Ch. Z.* 17, 413; *Fr.* 33, 90; DOBRINER, SCHRANZ, *Fr.* 34, 734; LIEBMANN, STUDER, *C.* 1899 I, 950; SCHAPOSCHNIKOW, SACHNOVSKY, *C.* 1903 I, 423. — Vgl. auch die Trennungsmethoden S. 773.

Bestimmung von Wasser in o-Toluidin: DOBRINER, SCHRANZ, *Fr.* 34, 740.

Additionelle Verbindungen des o-Toluidins.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{13}H_{12}O_6N_4 = C_7H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Nadeln. F: 125—127° (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* 39, 77). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) $C_{14}H_{14}O_6N_4 = C_7H_9N + C_7H_5O_6N_3$. Hellrote Nadeln. F: 53—55° (N., S.). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 360) $C_{15}H_{16}O_6N_4 = C_7H_9N + C_8H_7O_6N_3$. Blutrote Prismen (aus Alkohol). F: 35° (SCHULTZ, *B.* 42, 2635).

Verbindung mit Triphenylmethan (Bd. V, S. 698) $C_{26}H_{25}N = C_7H_9N + C_{19}H_{16}$. Tafeln (WERNER, SUMMERER, *B.* 39, 1289).

Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin (S. 677). Vgl. darüber: KREMANN, *M.* 25, 1316.

N-Metallderivat des o-Toluidins.

Calcium-di-o-toluidid, Calcium-o-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2Ca$. B. Beim Erhitzen von Calcium mit o-Toluidin auf 240° in Wasserstoff unter Druck (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* 361, 52). Weißes Pulver. Oxydiert sich an der Luft. Wird durch Wasser in o-Toluidin und Calciumhydroxyd gespalten. Gibt mit CO_2 o-tolylcarbamidsaures Calcium.

Salze des o-Toluidins mit anorganischen Säuren.

$C_7H_9N + HCl$. Monoklin prismatisch (SCACCHI; ARZRUNI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 380). F: 214,5—215°; Kp_{738}: 240,2°; Kp_{760}: 242,2° (ULLMANN, *B.* 31, 1699). — $C_7H_9N + HCl + H_2O$. Schuppen. Löslich in 1 Tl. 85%igem Alkohol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 76). 100 Tle. Wasser von 15,5° lösen 37,4 Tle. (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 28, 215). — $C_7H_9N + HBr$. Prismen (STAEDEL, *B.* 19, 28). Rhombisch (BERTRAM, *Z. Kr.* 9, 305; *J.* 1882, 368). — $7C_7H_9N + 7HBr + 2C_6H_6$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (PROKOFJEW, Ж. 29, 87; *C.* 1897 I, 1028). — $5C_7H_9N + 5HBr + C_2H_5Br$. Nadeln (PROK.). $5C_7H_9N + 5HBr + C_6H_5 \cdot CH_3$ (PROK.). — $C_7H_9N + HI$. Rhombische Prismen (STAEDEL). — $2C_7H_9N + H_2SO_4$. Krystalle. 100 Tle. Wasser von 22° lösen 7,8 Tle.; 100 Tle. 89%iger Alkohol lösen bei 21,5° 1,6 Tle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 75). — $C_7H_9N + H_2SO_4$ (WELLINGTON, TOLLENS, B. 18, 3313). — $C_7H_9N + H_2SO_4 + H_2O$ (HITZEL, *Bl.* [3] 11, 1054). — $C_7H_9N + HO \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen. F: 131°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (PAAL, JÄNICKE, B. 29, 3162). — $2C_7H_9N + H_2S_2O_3 + 1 H_2O$. Nadeln (WAHL, *Bl.* [3] 27, 1220). — Nitrat. Blättchen. 100 Tle. Wasser von 19,2° lösen 10,01 Tle.; 100 Tle. 89%iger Alkohol lösen bei 16,5° 23,5 Tle. (BEILSTEIN, KUHLBERG). — $C_7H_9N + H_3PO_3$. Nadeln. F: 174°; zersetzt sich bei 200°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol (LEMOULT, *C. r.* 142, 1195). — $2C_7H_9N + H_3PO_4$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser sowie beim Stehen mit Äther bei gewöhnlicher Temperatur in das Salz $C_7H_9N + H_3PO_4$ und freies o-Toluidin (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* 25, 243). — $C_7H_9N + H_3PO_4$ (LEWY, B. 19, 1718). Farblose Lamellen (aus siedendem Wasser), deren wäßr. Lösung beim Stehen am Lichte sich rosenrot färbt; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (R., SCH.). Versetzt man die Lösung von $C_7H_9N + H_3PO_4$ mit Anilin oder p-Toluidin, so wird freies o-Toluidin gefällt, weil sekundäre Phosphate des Anilins oder des p-Toluidins entstehen (LEWY).

Salze des o-Toluidins mit organischen Verbindungen sauren Charakters soweit sie in diesem Handbuch vor o-Toluidin abgehandelt sind.

Salz der Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) $C_7H_9N + C_2H_3O_2Cl$. F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (BISCHOFF, REISSER, B. 21, 1260). — Salze der Oxalsäure (Bd. II, S. 502): Neutrales o-Toluidinoxalat $2C_7H_9N + C_2H_2O_4$. F: 167° (ANSELMINO, *C.* 1909 I, 753). — Saures o-Toluidinoxalat $C_7H_9N + C_2H_2O_4$. Blättchen. F: 171° (ANSELMINO). 100 Tle. Wasser von 21° lösen 2,38 Tle.; 100 Tle. 84%iger Alkohol lösen bei 21° 2,68 Tle.; 100 Tle. Äther lösen bei 21° 0,65 Tle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 76). Wird beim Kochen mit Alkohol neutral und kondensiert sich zu o-tolyloxamidsaurem o-Toluidin (ANSELMINO). — Salz der Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) $C_7H_9N + C_4H_6O_4$

(ANSELMINO). — Salz der Trichlorbernsteinsäure (Bd. II, S. 620) $2C_7H_9N + C_4H_3O_4Cl_3 + C_2H_5\cdot OH$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; unlöslich in Wasser und Alkohol (VAN DER RIET, *A.* **280**, 232). — Salz der Dibrommaleinsäure (Bd. II, S. 756) $2C_7H_9N + C_4H_2O_4Br_2$. Nädelchen. F: 139° (SALMONY, SIMONIS, *B.* **38**, 2591). — Salz der Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) $C_7H_9N + C_4H_6O_5$. F: 122—125°; löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2043). — Salz der Weinsäure (Bd. III, S. 481) $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. Krystalle. F: 151—152° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2049), 154° (Zers.) (MINGUIN, WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 980). Sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und CS_2 (B., N.).

Salz des Phenols (Bd. VI, S. 110) $C_7H_9N + C_6H_6O$. F: 34° (KREMANN, *M.* **27**, 100). — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols (Bd. VI, S. 265), o-Toluidinpikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 212—215° unter Zersetzung (CARRASCO, PADOA, *R. A. L.* [5] **15** I, 699; JERUSALEM, *Soc.* **95**, 1284). D: 1,539 (J.). Fast unlöslich in Wasser (J.). 100 ccm Benzol lösen bei 22° 0,04 g (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1021). — Salz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) (Bd. VI, S. 617) $C_7H_9N + C_{10}H_6O_5N_2$. Gelbe Nadeln. F: 132° (NORTON, SMITH, *Am. Soc.* **19**, 928).

Salz des Lapachols (Bd. VIII, S. 326) $C_7H_9N + C_{15}H_{14}O_3$. Gelbe Tafeln. F: 135° (PATERNÒ, *G.* **12**, 353).

Salz der Cinnamalessigsäure (Bd. IX, S. 638) $C_7H_9N + C_{11}H_{10}O_2$. Nadeln. Löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther (RIEDEL, *A.* **361**, 106). — Salz der 3-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) $C_7H_9N + C_8H_5O_6N$. Nadeln. F: 181°. Spaltet sich bei höherem Erhitzen in Wasser und [3-Nitro-phthalsäure]-o-tolylimid (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 745). — Salz der Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) $C_7H_9N + C_8H_6O_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 85—90° (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 520).

Salz der p-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 9) $C_7H_9N + C_7H_8O_2S$. Nadeln. F: 124° (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 217). — Salz der Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) $C_7H_9N + C_6H_6O_3S$. Wollige Krystalle (aus Benzol). F: 137°; löslich in 30 Tln. kaltem Wasser und in $1^1/_2$ Tln. Alkohol, unlöslich in CS_2 und Benzol (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* **10**, 135). — Salz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97) $C_7H_9N + C_7H_8O_3S$. Prismen. F: 180° (NORTON, OTTEN, *Am.* **10**, 144).

Salz der p-Phenolsulfonsäure (Bd. XI, S. 241). Tafelförmige Prismen. F: 192°; 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 10,7 Tle. Salz (LECCO, *Moniteur scient.* **16**, 424; *J.* **1874**, 747). — Salze der Benzoesäure-o-sulfonsäure (Bd. XI, S. 369): Neutrales Salz $2C_7H_9N + C_7H_6O_5S$. Nadeln. F: 127,5°; leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen in o-Toluidin und das saure Salz (REMSEN, COATES, *Am.* **17**, 314). — Saures Salz $C_7H_9N + C_7H_6O_5S + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R., C.).

Salz der Phenylsulfamidsäure (S. 578) $C_7H_9N + C_6H_5\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. N-o-Tolyl-hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Thionylanilin in Benzol, neben o-Azoxytoluol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 990). F: 205° (Blauviolettfärbung).

Verbindungen des o-Toluidins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen.

$5C_7H_9N + 5HCl + CuCl_2$. Hellgelb, krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (POMEY, *C. r.* **104**, 365; *J.* **1887**, 903). — $2C_7H_9N + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln (LEY, *B.* **42**, 368). — $3C_7H_9N + 2CuSO_4 + H_2O$ (LACHOWICZ, *M.* **10**, 894). — $5C_7H_9N + AgNO_3$ (L., *M.* **10**, 887). — $4C_7H_9N + AgNO_3$ (L., *M.* **10**, 887). — $2C_7H_9N + AgNO_3$ (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 406). — $2C_7H_9N + Ag_2SO_4$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 405).

$2C_7H_9N + MgCl_2$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 402). — $2C_7H_9N + ZnCl_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Äther (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* **9**, 513). — $2C_7H_9N + 2HCl + ZnCl_2$ (BIBANOW, *Moniteur scient.* **16**, 925). — $2C_7H_9N + 2HCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Tafeln. Leicht verwitternd (BASE, *Am.* **20**, 653). — $2C_7H_9N + ZnBr_2$ (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 150; TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 398). — $2C_7H_9N + 2HBr + ZnBr_2 + 2H_2O$ (BASE). — $2C_7H_9N + ZnI_2$ (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 150). — $2C_7H_9N + CdCl_2$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 400). — $2C_7H_9N + CdBr_2$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 401). — $2C_7H_9N + CdI_2$ (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 149). — $2C_7H_9N + CdSO_4$ (T., *A. ch.* [7] **21**, 403). — $C_7H_9N + CdCl_2$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (LACHOWICZ, *M.* **10**, 898). — Verbindung $C_{14}H_{18}N_2Cl_2Hg = 2C_7H_9N + HgCl_2$ (?). Krystallinisch (KLEIN, *B.* **11**, 744; LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 149). F: 113—115° (geringe Zers.); unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther (K.). — $2C_7H_9N + 2HCl + HgCl_2$ (SWAN, *Am.* **20**, 623). — Verbindung $C_{14}H_{18}N_2Br_2Hg = 2C_7H_9N + HgBr_2$ (?). Krystalle. F: 103—104° (K., *B.* **13**, 835). — Verbindung $C_{14}H_{18}N_2I_2Hg = 2C_7H_9N + HgI_2$ (?). Zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 40—50° (K., *B.* **13**, 835). — Verbindung $C_{16}H_{18}N_4Hg = 2C_7H_9N + Hg(CN)_2$ (?). Krystalle (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 149). — Verbindung $C_7H_9NCl_2Hg = C_7H_9N + HgCl_2$ (?). Nadeln (LACHOWICZ, *M.* **10**, 893). — $C_7H_9N + HCl + HgCl_2$ (SWAN, *Am.* **20**, 623). — $C_7H_9N + HCl + HgBr_2$ (SWAN, *Am.* **20**, 629). — $C_7H_9N + HCl + 2HgCl_2$. Blätter (SWAN, *Am.* **20**, 622).

$3C_7H_9N + 2SiF_4$. Sublimiert unzersetzt und ohne vorher zu schmelzen (Comey, Jackson, *Am.* **10**, 172). — $C_7H_9N + HCl + SnCl_2 + {}^1/_2 H_2O$. Farblose Prismen (Stagle, *Am.* **20**, 640). — $3C_7H_9N + 3HCl + SnCl_4 + 2H_2O$ (St.).

$3C_7H_9N + 3HBr + SbBr_3$ (Higbee, *Am.* **23**, 150). — $2C_7H_9N + 2HCl + SbCl_3$ (Higbee). — $3C_7H_9N + 3HI + 2SbI_3$. Bronzefarbene Blättchen (Higbee). — $C_7H_9N + HI + SbI_3$. Rote Nadeln (Higbee). — $3C_7H_9N + 3HCl + BiCl_3$ (Hauser, Vanino, *B.* **33**, 2271).

$C_7H_9N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2NH_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_3[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (Christensen, *J. pr.* [2] **45**, 362).

$2C_7H_9N + MnCl_2$ (Leeds, *Am. Soc.* **3**, 149). — $4C_7H_9N + 4HCN + Fe(CN)_2$ (Eisenberg, *A.* **205**, 271).

$2C_7H_9N + PdCl_2$. Goldgelbe Schuppen (aus heißem Alkohol) (Gutbier, *B.* **38**, 2109). — $2C_7H_9N + 2HCl + PdCl_2$. Gelbbraune leicht lösliche Blättchen (G.). — $2C_7H_9N + PdBr_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (G.). — $2C_7H_9N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Nadeln (G.).

Umwandlungsprodukte des o-Toluidins, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{15}H_{18}N_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim zehnstündigen Erhitzen von 4 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Methylenchlorid auf 110—115° (Grünhagen, *A.* **258**, 303). — Rhombisch bipyramidale (Kalkowsky, *A.* **256**, 307; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 124) Krystalle. F: 135°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leichter in siedendem.

Verbindung $C_{75}H_{18}N_2$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Methylenjodid und o-Toluidin mit trocknem Kaliumcarbonat am Rückflußkühler auf 150° (Senier, Goodwin, *Soc.* **81**, 283). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°.

Verbindung $C_9H_8ONCl_3$. (Die Konstitution dieser Verbindung ist unsicher; vgl. Heller, *A.* **332**, 265.) *B.* Aus Perchloraceton (Bd. I, S. 657) und o-Toluidin (Ch. Cloëz, *A. ch.* [6] **9**, 215). — Nadeln. F: 66—67°. Verflüchtigt sich bei 215°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_{21}H_{17}ON$ (vielleicht $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C—C_6H_3 \cdot CH_3 \\ OC—NH\end{matrix}$). *B.* Aus o-Toluidin und Benzilsäure (Bd. X, S. 342) bei 180—200° (H. v. Liebig, *J. pr.* [2] **78**, 47). — Nadeln (aus Benzol). F: 278°. Unlöslich in siedendem Alkohol. Färbt H_2SO_4 schwach gelb.

Verbindung $C_{83}H_{40}O_3N_2$. *B.* Aus o-Toluidin und Benzilsäure bei 180—200° (H. v. Liebig, *J. pr.* [2] **78**, 47). — Nadeln (aus Benzol). F: 208°. Zuerst löslich in siedendem Alkohol; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sehr wenig löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{63}H_{56}O_5N_8$. *B.* Aus o-Toluidin und Benzilsäure bei 180—200° (H. v. Liebig, *J. pr.* [2] **78**, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Färbt H_2SO_4 tief violettbraun; dann hellt sich die Farbe auf.

Funktionelle Derivate des o-Toluidins.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Methyl-o-toluidin $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch eintägiges Erhitzen von 750 g o-Toluidin, 400 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure im Autoklaven auf 200—220°, Reinigen des Rohproduktes durch Überführung in das Nitrosamin und Reduktion desselben mittels Zinn und Salzsäure (Monnet, Reverdin, Noelting, *B.* **11**, 2278). Bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 125° (Reinhardt, Staedel, *B.* **16**, 29). Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-glycin (S. 814) auf 200—210° (Abenius, Widman, *J. pr.* [2] **38**, 303). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf die äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin (Ullmann, *A.* **327**, 108). Durch Einw. von CH_3I auf die Natriumverbindung des Form-o-toluidids und Verseifen der Formylverbindung mit Salzsäure (Wedekind, Oberheide, *B.* **37**, 3897). Durch 20-stdg. Kochen von Methyl-o-tolylcyanamid (S. 811) mit 30%iger Schwefelsäure, neben 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyldiphenylmethan (Syst. No. 1787) (v. Braun, *B.* **41**, 2152). — Flüssigkeit. Kp: 207—208° (M., R., N.; v. B.), 205—207° (A., Wi.). D^{15}: 0,973 (M., R., N.). — Liefert mit reduziertem Nickel bei 300—330° Indol neben o-Toluidin (Carrasco, Padoa, *R. A. L.* [5] **15** I, 701; *G.* **36** II, 515). Einw. von Brom in Eisessig: Fries, *A.* **348**, 180. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung von 1 Mol.-Gew. Methyl-o-toluidin entsteht Methyl-o-tolyl-nitrosamin (S. 831) (Vorländer, v. Schilling, Schrödter, *B.* **34**, 1644). Bei 2-stdg. Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure + As_2O_3) in Methyl-o-toluidin entsteht Methyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $(O_2N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH_3$ (S. 852) (Stoermer, Hoff-

MANN, *B.* **31**, 2534). Bei der Nitrierung von Methyl-o-toluidin mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung entsteht neben geringen Mengen einer bei 48° schmelzenden Verbindung (vielleicht 3-Nitro-2-methylamino-toluol, S. 843) 4-Nitro-2-methylamino-toluol (S. 844) (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 98, 103). Trägt man 20 g Methyl-o-toluidin allmählich in 90 g rauchende Schwefelsäure (20% Anhydridgehalt) unter kräftigem Umschütteln ein, so entsteht 2-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) (GN., BL., *A.* **304**, 109). Methyl-o-toluidin gibt mit Formaldehyd in alkal. Lösung auf dem Wasserbade Bis-[methyl-o-toluidino]-methan (S. 788) (v. B.). Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. 40%iger Formaldehydlösung und 2 Mol.-Gew. Methyl-o-toluidin entsteht 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 67478; *Frdl.* **3**, 90; GN., BL., *A.* **304**, 114). Durch Kondensation von Methyl-o-toluidin mit 2.5-Dichlor-benzaldehyd und Oxydation der so entstehenden Leukobase entsteht das [2.5-Dichlor-phenyl]-bis-[4-methylamino-3-methyl-phenyl]-carbinol (Carbinolbase des Firnblau) $C_6H_3Cl_2\cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)(NH\cdot CH_3)]_2$ (Syst. No. 1867) (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **299**, 83; *B.* **29**, 878; Ges. f. Chem. Ind., D. R. P. 71370; *Frdl.* **3**, 106). Verwendung für Safraninfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 90256; *Frdl.* **4**, 406. — $C_8H_{11}N + HCl$. Prismen (aus Alkohol-Äther) (GN., BL., *A.* **304**, 96). — Neutrales Oxalat $2C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Weiße Krystalle (aus Alkohol + Äther) (GN., BL.). — Saures Oxalat $C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol + Äther) (GN., BL.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol) (GN., BL.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (A., WI.).

Dimethyl-o-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* o-Toluidin wird mit Methyljodid in Trimethyl-o-tolyl-ammoniumjodid übergeführt und aus diesem die Base durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt; durch Destillation derselben entsteht Dimethyl-o-toluidin (THOMSEN, *B.* **10**, 1586). Durch 2-tägiges Erhitzen von 750 g o-Toluidin, 670 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure auf 200—220° (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **11**, 2279; NOELTING, BOASSON, *Moniteur scientifique* [3] **6**, 430). Entsteht neben Dimethyl-p-toluidin und Homologen beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid (S. 158) auf 220—230° (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 707; *B.* **10**, 1585 Anm.). Bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 183° (TH.), 184,8° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **28**, 623), 185,5° (PERKIN, *Soc.* **99**, 1211), 186° (A. W. HO.). Dampfspannungskurve: KA. D_4^{20}: 0,92859 (KA., *Ph. Ch.* **29**, 646). $D_4^{23,3}$: 0,9250 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). D_4^4: 0,9417; D_{15}^{15}: 0,9333; D_{25}^{25}: 0,9268 (PERK.). Wärmetönung beim Lösen in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1025. $n_\alpha^{23,3}$: 1,51932; $n_D^{23,3}$: 1,52437; $n_\gamma^{23,3}$: 1,54841 (BRÜHL). n_D^{23}: 1,5248 (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314). Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 417. Viscosität: GU., MAL. Spezifische Wärme und latente Verdampfungswärme: (LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 117). Kritische Konstanten: GUYE, MALLET, *C. r.* **134**, 168; *Arch. Sciences physiques et nat., Genève* [4] **13**, 274; *C.* **1902** I, 1314. Magnetische Rotation: PERK., *Soc.* **69**, 1245. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 15°: $3,08\times10^{-9}$ (berechnet aus dem colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2129). Dimethyl-o-toluidin vermag bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Chlorwasserstoff zu binden (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 389). — Dimethyl-o-toluidin liefert bei sehr langer Einw. von 3,2%iger H_2O_2-Lösung bei 60—70° neben anderen Produkten [Dimethyl-o-toluidin]-oxyd (S. 786) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 354). Einw. von CAROscher Säure: BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **39**, 4287. Dimethyl-o-toluidin geht beim Überleiten über reduziertes, auf 300—330° erhitztes Nickel in N-Methyl-indol (Syst. No. 3069) über, unter gleichzeitiger Bildung von Methyl-o-toluidin (S. 784) und o-Toluidin (CARRASCO, PADOA, *R. A. L.* [5] **15** II, 730; *G.* **37** II, 49). Bei der Einw. von 2 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Dimethyl-o-toluidin in Eisessig unter Kühlung wird 5-Brom-2-dimethylamino-toluol gebildet (MICHLER, SAMPAIO, *B.* **14**, 2172). Behandelt man Dimethyl-o-toluidin in Eisessig mit 4 At.-Gew. Brom unter Zusatz von Natriumacetat, so entsteht 3.5-Dibrom-2-monomethylamino-toluol, neben anderen Produkten (FRIES, *A.* **346**, 202). Überführung von Dimethyl-o-toluidin in Perbromide des Dimethyl-o-toluidins und des 5-Brom-2-dimethylamino-toluols: FR., *A.* **349**, 203. Beim Nitrieren von Dimethyl-o-toluidin mit Salpeterschwefelsäure bei 0° entsteht 4-Nitro-2-dimethylamino-toluol (S. 845) (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 107). Beim Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit rauchender Salpetersäure entsteht 3.5-Dinitro-2-methylnitramino-toluol (S. 852) (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 396). Beim Kochen von Dimethyl-o-toluidin mit Dimethylsulfat in Benzol entsteht das methylschwefelsaure Salz des Trimethyl-o-tolyl-ammoniumhydroxyds $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$ (S. 786) (ULLMANN, *A.* **327**, 111). Dimethyl-o-toluidin gibt mit $TlCl_3$ einen rotstichig violetten Farbstoff (RENZ, *B.* **35**, 2773). Beim Zusammenschmelzen von Dimethyl-o-toluidin mit Resorcin und Schwefel entstehen rote bis korinthfarbene Farbstoffe (GEIGY & Co., D. R. P. 161516; *Frdl.* **8**, 773; *C.* **1905** II, 866). Dimethyl-o-toluidin liefert beim längeren Erhitzen mit Polyoxymethylen und

Chlorzinklösung auf 170—180° 4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (ALEXANDER, *B.* **25**, 2408; vgl. v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 2609). Über Versuche zur Kondensation von Dimethyl-o-toluidin mit Formaldehyd in wäßriger oder salzsaurer Lösung vgl. WEINBERG, *B.* **25**, 1614; ALEXANDER, *B.* **25**, 2408; G. COHN, *Ch. Z.* **24**, 564 [1]). Dimethyl-o-toluidin gibt mit Bromcyan auf dem Wasserbade Methyl-o-tolyl-cyanamid neben Trimethyl-o-tolyl-ammoniumbromid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2152). — Ist sehr giftig (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **9**, 470). Wird im Organismus von Kaninchen zu 2-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1894) und 3-Oxy-6-dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1911) oxydiert (H.).

$C_9H_{13}N + 2HBr$. Weiße Krystalle; F. 29,6° (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2485). — Perbromid $C_9H_{13}N + HBr + 2Br$. *B.* Man löst 3,4 g Dimethyl-o-toluidin in 15 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Bromwasserstoffsäure und fügt unter Kühlung 4 g Brom hinzu (FRIES, *A.* **346**, 203). Nadeln oder schiefwinklige Tafeln. F: 68°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther. Geht allmählich in 5-Brom-2-dimethylamino-toluol über; rasch verläuft diese Umwandlung bei der Einw. von Wasser, Eisessig oder Chloroform; mit Aceton oder Disulfit entsteht Dimethyl-o-toluidin. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (A. W. Ho.). — $2C_9H_{13}N + 3HCN + Fe(CN)_3 + 4^1/_2 H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* **12**, 1826).

[Dimethyl-o-toluidin]-oxyd $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2O$. *B.* Durch sehr lange Einw. von H_2O_2 auf Dimethyl-o-toluidin, neben anderen Produkten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 354). — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol); schmilzt bei 145,5—146,5° zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser und $CHCl_3$, ziemlich schwer in heißem Benzol.

Trimethyl-o-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Bromcyan und Dimethyl-o-toluidin auf dem Wasserbade, neben Methyl-o-tolyl-cyanamid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2152). Das Bromid entsteht beim Kochen von o-Toluidin-hydrobromid mit Methylalkohol auf 120—130°, neben Dimethyl-o-toluidin (SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 253). Das Jodid bildet sich, wenn o-Toluidin wiederholt mit Methyljodid behandelt wird (THOMSEN, *B.* **10**, 1586). — Bromid $C_{10}H_{16}N \cdot Br$. Verflüchtigt sich bei 200°. Unlöslich in Äther (v. B.). — Jodid $C_{10}H_{16}N \cdot I$. Nadeln (TH.). — Salz der Methylschwefelsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (ULLMANN, *A.* **327**, 111).

Äthyl-o-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Äthylalkohol auf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Äthylalkohol auf 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29). Durch 12-stdg. Stehenlassen einer Mischung von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Äthyljodid (NORTON, *Am.* **7**, 118). Durch elektrolytische Reduktion von Acet-o-toluidid (S. 792) in schwefelsaurer Lösung (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 73). — Bleibt bei —15° flüssig. Kp: 214—216° (B., T.), 214—214,5° (WEINBERG, *B.* **25**, 1613), 213—214° (R., ST.). $D^{15,5}$: 0,9534 (N.). — Reagiert mit Formaldehyd unter Bildung von 4.4'-Bis-äthylamino-3.3-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 631). Läßt sich durch Behandlung mit C_2H_5I, Mg und CO_2 in 4-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) überführen (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* **42**, 4492). Durch Kondensation mit o-Chlor-benzaldehyd und darauffolgende Oxydation entsteht der Farbstoff Setocyanin (Syst. No. 1867) (GEIGY & Co., D. R. P. 94126; *Frdl.* **4**, 189; *Schultz, Tab.* No. 500). Findet Verwendung zur Herstellung des Neumethylenblau (*Schultz, Tab.* No. 663), sowie des Triphenylmethanfarbstoffes Cyanol (*Schultz, Tab.* No. 546). — Hydrojodid $C_9H_{13}N + HI$. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (N.).

Diäthyl-o-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol auf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol auf 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29; vgl. auch D. R. P. 21241; *Frdl.* **1**, 21). Durch Erhitzen von o-Toluidin und Äthylbromid auf dem Wasserbade (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 402). — Kp_{755}: 208—209° (REI., ST.); Kp_{763}: 210° (v. Ro.). — Diäthyl-o-toluidin kann mittels der Diazoniumverbindung aus 2.5-Dichlor-anilin in einen Azofarbstoff übergeführt werden (ROHNER, D. R. P. 193211: *C.* **1908** I, 503). — $C_{11}H_{17}N + HI + H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 72—73° (NORTON, *Am.* **7**, 119). — $C_{11}H_{17}N + HI + I_2$. Stahlblauer, krystallinischer Niederschlag bezw. schwarzbraune Prismen (aus Alkohol). F: 100°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und CS_2; wird von Wasser zersetzt (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1145).

Propyl-o-toluidin $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei rascher Destillation von α-o-Toluidino-buttersäure (S. 819) (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2319). — Öl. Kp_{766}: 230°.

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2989.

Isobutyl-o-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation der α-o-Toluidino-isovaleriansäure (S. 821) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2466). — Farbloses, nach Salbei riechendes Öl. Kp_{708}: 230—235°.

Allyl-o-toluidin $C_{10}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Man bildet aus der Natriumverbindung des Form-o-toluidids und Allylbromid das N-Allyl-[form-o-toluidid] und verseift dieses mit heißer HCl (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **37**, 3896). — Öl. Kp: 225—230°.

Methyl-allyl-o-toluidin $C_{11}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methyl-o-toluidin und Allyljodid (W., O., *B.* **37**, 3897). — Öl. Kp: 215—220°. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—135°.

Diallyl-o-toluidin $C_{13}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. o-Toluidin und 2 Mol.-Gew. o-Allyljodid in Gegenwart von Sodalösung am Rückflußkühler (MENSCHUTKIN, SSIMANOWSKI, Ж. **35**, 205; *C.* **1903** II, 28). — Kp: 229—232°. D^{19}: 0,9392.

Phenyl-o-toluidin, 2-Methyl-diphenylamin $C_{13}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Diphenylamin und o.o-Ditolylamin beim Erhitzen von o-Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, WILLM, *Bl.* [2] **25**, 248). Bei 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Brombenzol mit 3 Tln. o-Toluidin und 8 Tln. Natronkalk auf 390° (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] **48**, 461). Aus N-o-Tolyl-anthranilsäure (Syst. No. 1894) bei 200—250° (ULLMANN, *A.* **355**, 324). — F: 41° (GI., W.), 38° (U.). $Kp_{727,5}$: 305° (GRAEBE, *A.* **238**, 363). — Gibt mit Salpetersäure eine violettblaue Färbung (M., P.).

[4-Nitro-phenyl]-o-toluidin, 4′-Nitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 4′-Nitro-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2′) (Syst. No. 1923) mit Salzsäure (D: 1,12) auf dem Wasserbade (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3749). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Ligroin-Benzol). F: 115°. Löslich in Alkohol, Benzol; schwer löslich in Äther, kaum löslich in Ligroin.

[2.4-Dinitro-phenyl]-o-toluidin, 2′.4′-Dinitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und o-Toluidin mittels Zinkchlorid (LEYMANN, *B.* **15**, 1236; L., Dissertation [Berlin 1881], S. 25) oder durch bloßes Erwärmen auf dem Wasserbade (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **68**, 257). Man erhitzt 11 g o-Toluidin, 20 g 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 10 g geschmolzenes Natriumacetat eine Stunde auf 200° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **29**, 235; *B.* **36**, 30). — Orangefarbene Nadeln oder citronengelbe Prismen. F: 129° (REV., C.), 123° (Höchster Farbw., D. R. P. 85388; *Frdl.* **4**, 77), 120° (REI.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Äther, Ligroin (REV., C.). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbade entstehen ein Mononitroderivat $C_{13}H_{10}O_6N_4$ [rotbraune Prismen; F: 158°; schwer löslich in Äther, Ligroin, sonst leicht löslich] und ein Dinitroderivat $C_{13}H_9O_8N_5$ [gelbe Prismen; F: 190°; leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin, CS_2]. Bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium in alkoh. Lösung entsteht 4′-Nitro-2′-amino-2-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1755) (H., F.).

Pikryl-o-toluidin, 2′.4′.6′-Trinitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus o-Toluidin und Pikrylchlorid (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **28**, 236; *B.* **36**, 31). — Orangerote Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 164°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer in Äther, kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-o-toluidin, 2′.4′-Dinitro-2.N-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Methyl-o-toluidin (S. 784) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf dem Wasserbade (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **68**, 258). — Orangefarbene Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 155°.

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-o-toluidin, 2′.4′-Dinitro-2-methyl-N-äthyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Äthyl-o-toluidin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf dem Wasserbade (REI., *J. pr.* [2] **68**, 258). — Kanariengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 114°.

o.o-Ditolylamin, 2.2′-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2NH$. *B.* Entsteht neben Diphenylamin und Phenyl-o-toluidin beim Erhitzen von o-Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, WILLM, *Bl.* [2] **25**, 248). Aus o-Kresol, Chlorzinkammoniak und NH_4Cl bei 330—340°, neben viel o-Toluidin (MERZ, MÜLLER, *B.* **20**, 547). — Flüssig. $Kp_{727,5}$: 312° (korr.) (GRAEBE, *A.* **238**, 363).

[β-Oxy-äthyl]-o-toluidin, β-o-Toluidino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus o-Toluidin und Glykolchlorhydrin (Bd. I, S. 337) durch Erhitzen

in Gegenwart von Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 163043; *C.* 1905 II, 1062). — Farbloses Öl. Kp: 285—286°.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polyoxo-Verbindungen.

Verbindung aus o-Toluidin und formaldehyd-sulfoxylsaurem Natrium $NaC_8H_{10}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_2Na)$. *B.* Aus formaldehyd-sulfoxylsaurem Natrium (Bd. I, S. 577) und o-Toluidin (Reinking, Dehnel, Labhardt, *B.* 38, 1073, 1079). — Krystallisiert mit 3 Mol. H_2O.

Verbindung aus o-Toluidin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus o-Toluidin und einer Lösung von Formaldehydnatriumdisulfit (Bd. I, S. 578) (Bucherer, Schwalbe, *B.* 33, 2801). Das Natriumsalz entsteht ferner beim Erwärmen von Anhydroformaldehyd-o-toluidin (Syst. No. 3796) mit einer Natriumdisulfitlauge von 40° Bé auf 80—90° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132621; *C.* 1902 II, 315). — $NaC_8H_{10}O_3NS$. Prismen (aus 95%igem Alkohol), Flocken (aus Wasser durch Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser; färbt sich an der Luft violett (Bu., Sch.). — **Bariumsalz.** Tafeln; beständiger als das Natriumsalz (Bu., Sch.).

Methylen-di-o-toluidin, Di-o-toluidino-methan $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Man trägt 77 Tle. 39%ige Formaldehydlösung in ein auf 100° erwärmtes Gemisch von 214 Tln. o-Toluidin, 40 Tln. Kali und 55 Tln. Alkohol ein (Eberhardt, Welter, *B.* 27, 1807). 10 g o-Toluidin werden in 1—1½ l Wasser gelöst und 3,3 g Formaldehydlösung (42%) zugesetzt (Eibner, *A.* 302, 349). — Prismatische Nadeln. F: 52° (E., W.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (E., W.). — Beim Erwärmen mit salzsaurem o-Toluidin entsteht 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (E., W.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Anhydroformaldehyd-o-toluidin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$ (Syst. No. 3796) (E., W.). Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade entsteht 4.4'-Diamino-3-methyl-diphenylmethan (Eberhardt, Welter, *B.* 27, 1812).

Über Produkte, die als Methylen-di-o-toluidin aufgefaßt worden sind, vgl. ferner Grünhagen, *A.* 256, 307; Senier, Goodwin, *Soc.* 81, 283.

Methylen-bis-[methyl-o-toluidin], Bis-[methyl-o-toluidino]-methan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-toluidin und Formaldehyd durch 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade in alkal. Lösung (v. Braun, *B.* 41, 2153). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{18}: 212—215°. — Gibt bei 12-stdg. Erwärmen mit Säuren 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787).

Trimeres Methylen-o-toluidin, Anhydroformaldehyd-o-toluidin $C_{24}H_{27}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$ s. Syst. No. 3796.

[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-o-toluidin $C_{16}H_{17}N_2Cl_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Chloral mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin (Wheeler, *Am. Soc.* 30, 141). — Nadeln (aus Äther). F: 80°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, heißem Ligroin. Ist im Lichte und in gelöster Form nicht sehr beständig. Durch Wasser wird es in seine Komponenten zerlegt. Wirkt stark betäubend.

Dimere Äthyliden-o-toluidine, α.γ-Di-o-toluidino-α-butylene $C_{18}H_{22}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. S. 828.

o-Tolylisocyanid, o-Tolylcarbylamin, o-Toluisonitril $C_8H_7N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<$. *B.* Aus 100 g o-Toluidin, 190 g $CHCl_3$ und 210 g KOH, gelöst in 800 ccm Alkohol (Nef, *A.* 270, 309). — Flüssig. Kp_{16}: 75°; Kp_{55}: 101°; Kp_{753}: 183—184° (geringe Zers.) (N.). D^{24}: 0,968 (N.). — Wandelt sich bei 240° glatt in o-Tolunitril (Bd. IX, S. 466) um (N.; vgl. Weith, *B.* 7, 722).

Benzal-o-toluidin, Benzaldehyd-o-tolylimid $C_{14}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd (Étard, *Bl.* [2] 39, 530) oder Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) und o-Toluidin (Lachowicz, *M.* 9, 698). — Kp_{722}: 316,5° (Pictet, *B.* 18, 1063); Kp_{745}: 309—310° (L.); Kp_{15}: 176° (Knoevenagel, *B.* 31, 2603). — Zerfällt bei Rotglut teils in Toluol und Benzonitril (Ét.), teils in 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) und Wasserstoff (P.; vgl. auch Ét.). Liefert mit Phenylhydrazin Benzaldehydphenylhydrazon (Syst. No. 1968) (Ott, *M.* 26, 347).

[4-Chlor-benzal]-o-toluidin $C_{14}H_{12}NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlorbenzaldehyd (Bd. VII, S. 235) und o-Toluidin bei 100° (v. Walther, Raetze, *J. pr.* [2] 65, 264). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 35,5°.

[3-Nitro-benzal]-o-toluidin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man läßt α-[3-Nitro-benzal]-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 733) in alkoh. Lösung auf o-Toluidin 3—4 Tage lang einwirken und zersetzt das so gebildete unbeständige Additionsprodukt mit Wasser (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1179). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 78° bis 79°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, CS_2 oder Benzol.

[6-Chlor-3-nitro-benzal]-o-toluidin $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 262) und o-Toluidin in alkoh. Lösung (COHN, BLAU, *M.* **25**, 370). — Grünliche Schuppen (aus Alkohol). F: 125°.

[2.4-Dinitro-benzal]-o-toluidin $C_{14}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1,5 g 2.4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) mit 10 g o-Toluidin (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2708). — Gelbe Nadeln (aus Amylalkohol). F: 153,5° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Aceton, leicht in Benzol.

N-o-Tolyl-isobenzaldoxim $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!CH \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4194.

α-Naphthaldehyd-o-tolylimid $C_{18}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erwärmen von 1,5 g α-Naphthaldehyd (Bd. VII, S. 400) in absol. Alkohol mit 1,1 g o-Toluidin (BRANDIS, *B.* **22**, 2150). — Blättchen (aus Alkohol). F: 59°.

N.N'-Di-o-tolyl-glyoxaldiisoxim $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!CH \cdot HC\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4620.

Brommalondialdehyd-bis-o-tolylimid (?) bezw. **α-Brom-β-o-toluidino-acrolein-o-tolylimid (?)** $C_{17}H_{17}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CHBr \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?) bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CBr:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). Zur Frage der Konstitution vgl. die Angaben von SIMONIS, *B.* **34**, 515, über die analog aus Anilin dargestellte Verbindung. — *B.* Beim Versetzen einer gekühlten alkoholischen Lösung von α.β-Dibrom-acrylsäure (Bd. II, S. 404) mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3309). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. — $C_{17}H_{17}N_2Br + HBr$. Gelbe Nadeln. F: 208—209°.

Glutacondialdehyd-bis-o-tolylimid bezw. **1-o-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-o-tolylimid** $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 324) und das Hydrobromid (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 42) entstehen analog den Salzen des Glutacondialdehyd-dianils (S. 204). — **Hydrochlorid** $C_{19}H_{20}N_2 + HCl$. Dunkelrote Blätter oder Tafeln (aus Methylalkohol), hellrote Tafeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol), dunkelrote Nadeln (aus Eisessig); F: 148° (Zers.) (Z., H., M.). — **Hydrobromid** $C_{19}H_{20}N_2 + HBr$. Rote, goldglänzende Blättchen; in Berührung mit Alkohol oder Eisessig verwandeln sich die Krystalle in rubinrote, blauschimmernde Nadeln; F: 165°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig; zerfällt beim Kochen mit o-Toluidin in o-Toluidin und N-o-Tolyl-pyridiniumbromid; färbt Seide orange an mit gelbgrüner Fluorescenz (K.).

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-mono-o-tolylimid, Dimethyldihydroresorcin-mono-o-tolylimid $C_{15}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C<\begin{matrix} CH_2 \text{---} CO \\ CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) und o-Toluidin in siedendem Alkohol (GITTEL, *C.* **1906** I, 34). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 135°. — $C_{15}H_{19}ON + HCl$. Weiße Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 204°; F: 208°.

Benzil-mono-o-tolylimid $C_{21}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Mengen o-Toluidin und Benzil auf 160° (BANDROWSKI, *M.* **9**, 688). Man erhitzt 6 g Benzil mit 4 g o-Toluidin zum Sieden, fügt hierauf so viel Alkohol hinzu, daß sich das Benzil nicht mehr krystallinisch ausscheidet, läßt langsam erkalten, fügt vorsichtig wenige Tropfen wäßr. Kalilauge (1:10) hinzu und läßt 48 Stdn. stehen (KULISCH, *M.* **16**, 352). — Goldgelbe Tafeln (aus Äther). Rhombisch (PELIKAN, *M.* **16**, 353). F: 104° (B.), 103—104° (K.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol (B.; K.) und Chloroform (K.).

Benzil-o-tolylimid-oxim $C_{21}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen der eisgekühlten Lösungen von 2 g Benzil-mono-o-tolylimid in 25 ccm Alkohol von 2,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 4 ccm Wasser und von 6 g Kali in 6 ccm H_2O und Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade (KULISCH, *M.* **16**, 354). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—180°.

o-Tolyliminomethyl-acetylaceton bezw. **o-Toluidinomethylen-acetylaceton** $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-formamidin (S. 791) und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) bei 125° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1152). — Nadeln (aus Ligroin). F: 124°.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Methyl-[α-o-toluidino-isopropyl]-ketoxim, Amylennitrol-o-toluidin $C_{12}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Toluidin, 1 Mol.-Gew. Amylennitrosat (Bd. I, S. 391) und etwas Alkohol (WALLACH, *A.* **241**, 302). — F: 115°. — $C_{12}H_{18}ON_2 + HCl$. Monoklin prismatisch (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 467; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 395).

Salicylal-o-toluidin, Salicylaldehyd-o-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Salicylaldehyd und o-Toluidin in alkoh. Lösung (STEINBRENCK, Dissertation [Heidelberg 1896], S. 41; *B.* **34**, 833 Anm.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47—48°. — $C_{14}H_{13}ON + 4I$. Violette Nadeln.

N-o-Tolyl-isosalicylaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ s. Syst. No. 4221.

[4-Oxy-benzal]-o-toluidin, [4-Oxy-benzaldehyd]-o-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 65) und o-Toluidin in alkoh. Lösung (FURLONG, Dissertation [Würzburg 1910], S. 49). — Krystalle (aus Toluol). F: 169,5° (FU.; MANCHOT, FU., *B.* **42**, 4389).

Anisal-o-toluidin, Anisaldehyd-o-tolylimid $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6 g Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 5 g o-Toluidin bei 110—120° (STEINHART, *A.* **241**, 340). — F: 32°.

N-o-Tolyl-isoanisaldoxim $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

[6-Oxy-3-methyl-benzal]-o-toluidin, p-Homosalicylaldehyd-o-tolylimid $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Homosalicylaldehyd (Bd. VIII, S. 100) und o-Toluidin (ANSELMINO, *B.* **38**, 3991, 3996). — Gelbe Blättchen. F: 93°.

Äthylenglykol-bis-[2-methyl-4-o-tolyliminomethyl-phenyläther], O.O'-Äthylen-bis-[(4-oxy-3-methyl-benzal)-o-toluidin] $C_{32}H_{32}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylenglykol-bis-[2-methyl-4-formyl-phenyläther] (Bd. VIII, S. 99) und o-Toluidin (GATTERMANN, *A.* **357**, 377). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-o-tolylimid $C_{18}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 144) und o-Toluidin (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 375). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 124°.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-o-toluidin, Vanillin-o-tolylimid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und o-Toluidin in heißem Alkohol (FURLONG, Dissertation [Würzburg 1910], S. 62). — Fast farblose Krystalle (aus Toluol). F: 115,5° (FU.; MANCHOT, FU., *B.* **42**, 4388).

4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-[o-tolylimid]-(2) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4\!\left<\begin{matrix} CO\text{——}C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ C(OH):CH \end{matrix}\right.$. Vgl. hierzu 2-o-Toluidino-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4\!\left<\begin{matrix} CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH \end{matrix}\right.$, Syst. No. 1874.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4) bezw. **4-o-Toluidino-naphthochinon-(1.2)** $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4\!\left<\begin{matrix} CO\text{————}C \cdot OH \\ C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\!\left<\begin{matrix} CO\text{————}CO \\ C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH \end{matrix}\right.$. *B.* Durch Kochen gleicher Teile β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und o-Toluidin mit Alkohol (ELSBACH, *B.* **15**, 689). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 240°. Löslich in verdünnter, kalter Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 130° in o-Toluidin und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4). Bleibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° unverändert. Verwendung zur Herstellung von Rosindulinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 79954; *Frdl.* **4**, 441.

3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4) bezw. **3-Nitro-4-o-toluidino-naphthochinon-(1.2)** $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO——————C\cdot OH\\C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot NO_2\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO——————CO\\C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):C\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben einer bei 144° schmelzenden gelben Verbindung beim Behandeln von 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) mit o-Toluidin (BRAUNS, *B.* 17, 1136). — Rote Krystalle. F: 240°. — Liefert mit Anilin einen bei 154° schmelzenden Körper.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure-o-toluidid, Form-o-toluidid $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von o-Toluidin mit Ameisensäure (LADENBURG, *B.* **10**, 1129; TOBIAS, *B.* **15**, 2446). Aus äquimolekularen Mengen o-Toluidin und Formamid in Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 830). Beim Eingießen von o-Tolylisocyanid (S. 788) in gut gekühlte Ameisensäure (NEF, *A.* **270**, 310). — Tafeln (aus Alkohol). F: 62° (N.), 57—59° (H., C.), 56,5—57,5° (L., *B.* **10**, 1129). Kp: 288° (L., *B.* **10**, 1129). Sehr löslich in Alkohol (L., *B.* **10**, 1129). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 43. — Erhitzt man Form-o-toluidid längere Zeit für sich zum Kochen, so entstehen o-Toluidin, N.N'-Di-o-tolyl-formamidin (s. u.), CO und CO_2 (L., *B.* **10**, 1130, 1260). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Ameisensäure und o-Toluidin (L., *B.* **10**, 1129). Geschwindigkeit der Zersetzung von Form-o-toluidid durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre neben o-Toluidin o-Tolunitril (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1004). Beim Erhitzen von Form-o-toluidid mit m-Phenylendiamin und Salmiak auf 210—215° entsteht ein brauner Akridinfarbstoff (GEIGY & Co., D. R. P. 149410; *C.* **1904** I, 847). — NaC_8H_8ON (WHEELER, *Am.* **23**, 466). — $NaC_8H_8ON + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in Alkohol (TOBIAS, *B.* **15**, 2451). — AgC_8H_8ON. Amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* **13**, 526).

N-Phenyl-N'-o-tolyl-formamidin $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formamidin (S. 236) mit o-Toluidin oder von N.N'-Di-o-tolyl-formamidin mit Anilin (ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 226). Aus Form-o-toluidid (s. o.) durch Einw. von Anilin und PCl_3 (Z., W.). — F: 97—98°. Löst sich bei 15,5° in ca. 220 Tln. Petroläther. — **Pikrat** $C_{14}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 170°. — $2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. F: 205—206°.

Ein von ZWINGENBERGER, WALTHER (*J. pr.* [2] **57**, 231) als isomer aufgefaßtes, nach WHEELER, JOHNSON (*B.* **32**, 40) dagegen als identisch mit vorstehendem anzusehendes N-Phenyl-N'-o-tolyl-formamidin entsteht aus Formanilid (S. 230), o-Toluidin und PCl_3 (Z., W., *J. pr.* [2] **57**, 229). — F: 109—110°. — **Pikrat** $C_{14}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 176°. — $2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 209—210°.

Thioameisensäure-o-toluidid, Thioform-o-toluidid $C_8H_9NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHS$. *B.* Beim Erwärmen von 5 Tln. Form-o-toluidid mit 3 Tln. P_2S_5 auf höchstens 120° (SENIER, *B.* **18**, 2293). Man erhitzt o-Tolylisocyanid, das in alkoh. Lösung bei 0° mit H_2S gesättigt ist, im Einschmelzrohr auf 100° (NEF, *A.* **270**, 313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—96° (S.), 100—101° (N.). Löslich in Alkohol und Äther (S.). — Zerfällt bei der Destillation in H_2S, CS_2 und N.N'-Di-o-tolyl-formamidin; beim Erhitzen auf 190° entsteht die Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S$ (S. 792) (S.). Konzentrierte Natronlauge bewirkt in der Wärme Abspaltung von o-Toluidin und Ameisensäure (S.).

N-o-Tolyl-formiminomethyläther, Isoform-o-toluidid-O-methyläther $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Form-o-toluidids und CH_3I (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* **13**, 526). — Flüssig. Kp: 211—213°.

N-o-Tolyl-formiminoäthyläther, Isoform-o-toluidid-O-äthyläther $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Form-o-toluidids und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (WHEELER, BOLTWOOD, *Am.* **18**, 389). — Flüssig. Kp_{12}: 101°.

N.N'-Di-o-tolyl-formamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Form-o-toluidid für sich (LADENBURG, *B.* **10**, 1260). Durch Behandlung von Form-o-toluidid mit o-Toluidin und PCl_3 und Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser (L.). Neben Thioameisensäure-o-toluidid beim Erwärmen von Form-o-toluidid mit P_2S_5 (SENIER, *B.* **18**, 2294). Durch Destillieren von Thioameisensäure-o-toluidid im Vakuum (S.). Durch Erhitzen von o-Tolylisocyanid mit o-Toluidin auf 190—200° (NEF, *A.* **270**, 312). Aus Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) und o-Toluidin (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 473). Aus Isoform-o-toluidid-O-methyläther (s. o.) und o-Toluidin (COMSTOCK, CLAPP,

Am. 13, 526). Aus Dichlormethyl-formamidinhydrochlorid (Bd. II, S. 90) und o-Toluidin in Benzol (DAINS, *B.* 35, 2500). — Prismen (aus Alkohol). F: 151° (N.), 153° (L.). Schwer löslich in Ligroin und Alkohol (W.). Löst sich in verd. Salzsäure erst beim Erhitzen (L.). — $2C_{15}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (L.).

Verbindung $C_{15}H_{16}N_2Br_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von N.N′-Di-o-tolyl-formamidin (S. 791) in CS_2 (L.).

Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot S \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von Thioameisensäure-o-toluidid im Druckrohr auf 190° (SENIER, *B.* 18, 2297). — Nadeln. F: 160°. Unlöslich in Wasser.

Essigsäure-o-toluidid, Acet-o-toluidid $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von o-Toluidin mit Eisessig (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 72, 77; vgl. STÄDELER, ARNDT, *C.* 1864, 707). Aus o-Toluidin und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* 42, 3481). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Acetamid am Rückflußkühler (KELBE, *B.* 16, 1200). Aus o-Toluidin und Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* 35, 110). — Nadeln. Rhombisch (SLIJPER, *Z. Kr.* 45, 405; *Groth, Ch. Kr.* 4, 398). F: 110° (ALT, *A.* 252, 319), 109,15° (HOLLEMAN, *R.* 27, 459), 107° (B., K.). Kp: 296° (B., K.). D^{15}: 1,168 (SL.). 1000 Tle. Wasser von 19° lösen 8,6 Tle. Acet-o-toluidid (B., K.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* 23, 455. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1174,61 Cal. (SWARTS, *R.* 28, 162). — Wird von $KMnO_4$ zu 2-Acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1895) oxydiert (BEDSON, *Soc.* 37, 752; vgl. auch GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 119462; *C.* 1901 I, 867). Liefert mit PCl_5 ein unbeständiges Imidchlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot CH_3$, das beim Erhitzen in die Verbindung $C_{18}H_{19}N_2Cl$ (S. 793) übergeht (WALLACH, PANNES, *A.* 214, 208). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Acet-o-toluidid in Eisessig bis zum Festwerden der Masse entsteht 5-Chlor-2-acetamino-toluol (S. 836) (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 317). Durch Chlorieren von Acet-o-toluidid in alkoholisch-essigsaurer Lösung läßt sich 3.5-Dichlor-2-acetamino-toluol erhalten (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 291). Tropft man zu einer Mischung von 15 g Acet-o-toluidid, 50 ccm Eisessig und 24 g Salzsäure eine Lösung von 6,6 g Natriumchlorat in 30 ccm Wasser, die Temperatur unter 20° haltend, so bildet sich 5-Chlor-2-acetamino-toluol (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* 33, 2499). Acet-o-toluidid liefert mit Königswasser nur chlorierte, nicht nitrierte Produkte (VERDA, *G.* 32 II, 20; MANNINO, DI DONATO, *G.* 38 II, 27). Beim Schütteln von Acet-o-toluidid mit überschüssiger $n/_2$-Kaliumhypochloritlösung erhält man N-Chlor-[acet-o-toluidid] (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 790). Gibt man zu einer Suspension von 50 g Acet-o-toluidid in wäßr. Essigsäure 1 l 15%ige Chlorkalklösung und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus siedendem Wasser um, so resultiert 5-Chlor-2-acetamino-toluol (CLAUS, STAPELBERG, *A.* 274, 286). Versetzt man eine Lösung von 30 g Acet-o-toluidid in 120 ccm Eisessig mit einer Lösung von 100 g Chlorkalk in 2 l Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht 5-Chlor-2-[acetyl-chlor-amino]-toluol (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 791; COHEN, DAKIN, *Soc.* 79, 1133). Beim Kochen von Acet-o-toluidid mit Sulfurylchlorid in Schwefelkohlenstoff bildet sich 5-Chlor-2-acetamino-toluol (WYNNE, *Soc.* 61, 1046). Beim Eintröpfeln von Brom in ein Gemisch von Acet-o-toluidid und Wasser (WROBLEWSKI, *A.* 168, 162; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 963) oder wäßr. Essigsäure (ALT, *A.* 252, 319), sowie beim Einleiten eines Gemisches von Bromdampf und Luft in eine essigsaure Lösung von Acet-o-toluidid (WR., *A.* 192, 206; NIEMENTOWSKI, *B.* 25, 868) entsteht 5-Brom-2-acetamino-toluol. Beim Zutröpfeln von 3 Mol.-Gew. Brom zu 1 Mol.-Gew. Acet-o-toluidid bei 160° entsteht 3.5-Dibrom-2-bromacetamino-toluol $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$ (S. 840) (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 287). Durch Erwärmen von Acet-o-toluidid mit Kaliumbromid, Kaliumbromat und Salzsäure in wäßr. Alkohol (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* 27, 1479), sowie durch Erwärmen von Acet-o-toluidid mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbade (VE.; MA., DI DO.) erhält man 5-Brom-2-acetamino-toluol. Beim Schütteln von Acet-o-toluidid mit Kaliumhypobromitlösung bei 0° bildet sich N-Brom-[acet-o-toluidid] (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 793). Aus Acet-o-toluidid entsteht bei der Einw. von Chlorjod (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 313) in Eisessig (WILLGERODT, HEUSNER, *B.* 40, 4078) 5-Jod-2-acetamino-toluol. Beim Eintragen von Acet-o-toluidid in gut gekühlte rauchende Salpetersäure (45° Bé) bildet sich 5-Nitro-2-acetamino-toluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). Nitriert man in Eisessig mit rauchender Salpetersäure, so erhält man neben dem 5-Nitro-2-acetamino-toluol das 3-Nitro-2-acetamino-toluol (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 240). Beim Nitrieren des Acet-o-toluidids in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure entstehen 4-Nitro-2-acetamino-toluol und 5-Nitro-2-acetamino-toluol, in Gegenwart eines großen Überschusses von Schwefelsäure entsteht ausschließlich das letztere (NOELTING, COLLIN, *B.* 17, 265). Erwärmt man Acet-o-toluidid mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) 1 Stde. auf dem Wasserbade, versetzt nach dem Erkalten mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure und nitriert unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Salpetersäure, die mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure verdünnt ist, so erhält man 5-Nitro-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) (GNEHM, BLUMER, *A.* 304, 105). Geschwindig-

keit der Zersetzung des Acet-o-toluidids durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401. Beim Kochen von Acet-o-toluidid mit Methyljodid in Gegenwart von Ag_2O in Benzol entstehen N-o-Tolyl-acetiminomethyläther $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ (s. u.) und Essigsäure-[methyl-o-toluidid]; bei Anwendung von Äthyljodid erhält man ausschließlich N-o-Tolyl-acetiminoäthyläther (LANDER, *Soc.* **79**, 693, 694). — Acet-o-toluidid ist sehr giftig (JAFFÉ, HILBERT, *H.* **12**, 317). Es geht, Hunden eingegeben, in den Harn als eine gepaarte Verbindung über, bei deren Hydrolyse ein bei 158—159° schmelzendes Carbonylaminokresol

$CH_3 \cdot C_6H_3 <\substack{NH \\ O}> CO$ (Syst. No. 4278) entsteht (J., H.). — Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_9H_{11}ON + NaOH$ (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 161). — Verbindung mit Natriummethylat $C_9H_{11}ON + CH_3 \cdot ONa$ (C., ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 93). — Verbindnng mit Natriumäthylat $C_9H_{11}ON + C_2H_5 \cdot ONa$ (C., A.).

Verbindung $C_{18}H_{19}N_2Cl$ [1]). *B.* Man führt Acet-o-toluidid mit PCl_5 in das Imidchlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot CH_3$ über und erhitzt dieses vorsichtig (WALLACH, FASSBENDER, *A.* **214**, 208). — F: 52—53°.

Chloressigsäure-o-toluidid, Chloracet-o-toluidid $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Vermischen der gekühlten Lösungen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid in Benzol (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] **38**, 299). Entsteht neben Phosphoryl-tris-[glykolsäure-o-toluidid] (S. 816) bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-o-toluidid (S. 816) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 und Chloroform (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 62). Bei der Einw. von P_2O_5 auf chloressigsaures o-Toluidin (S. 782) (GROTHE, *Ar.* **238**, 588). Aus der Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgBr$ und Chloressigsäureäthylester (Bd. II, S. 197) in Äther (BODROUX, *C. r.* **141**, 195; *Bl.* [3] **35**, 519). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111—112° (A., W.). — Liefert mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali 1.4-Di-o-tolyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (A., W.).

Dichloressigsäure-o-toluidid, Dichloracet-o-toluidid $C_9H_9ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von saurem malonsauren o-Toluidin mit PCl_3 (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2987). Aus der Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgBr$ und Dichloressigsäureäthylester (Bd. II, S. 203) (BODROUX, *C. r.* **141**, 196; *Bl.* [3] **35**, 520). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (B.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (R., H.).

Trichloressigsäure-o-toluidid, Trichloracet-o-toluidid $C_9H_8ONCl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ und Trichloressigsäureäthylester (Bd. II, S. 209) (BODROUX, *C. r.* **141**, 196; *Bl.* [3] **35**, 520). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

Eine andere Verbindung $C_9H_8ONCl_3$, die von CLOEZ, *A. ch.* [6] **9**, 215, als Trichloracet-o-toluidid beschrieben wurde, s. S. 784.

Bromessigsäure-o-toluidid, Bromacet-o-toluidid $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Bei vorsichtigem Vermischen der gekühlten Lösungen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Bromacetylbromid in Benzol (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] **38**, 298). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°.

Jodessigsäure-o-toluidid, Jodacet-o-toluidid $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2I$. *B.* Aus der Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ in äther. Lösung nnd Jod- oder Chloressigsäure-äthylester (BODROUX, *C. r.* **141**, 195; *Bl.* [3] **35**, 519). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (Zers.).

Thioessigsäure-o-toluidid, Thioacet-o-toluidid $C_9H_{11}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. F: 67—68° (WALLACH, *B.* **13**, 529).

Essigsäure-[methyl-o-toluidid], N-Methyl-[acet-o-toluidid] $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-toluidin und Essigsäureanhydrid (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **11**, 2279). — F: 55—56°; Kp: 260° (M., R., N.), 250—251° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 30). — Fügt man zu einer Lösung von Essigsäure-[methyl-o-toluidid] in konz. Schwefelsäure Salpeterschwefelsäure, so entsteht 4-Nitro-2-[acetyl-methyl-amino]-toluol (S. 845) (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 99). Bei der Sulfurierung von Essigsäure-[methyl-o-toluidid] mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydridgehalt) bildet sich 2-[Acetyl-methyl-amino]-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) (GN., BL.).

Essigsäure-[äthyl-o-toluidid], N-Äthyl-[acet-o-toluidid] $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Kp: 254—256° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 31).

N-o-Tolyl-acetiminomethyläther, Isoacet-o-toluidid-O-methyläther $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-o-toluidid durch Methyljodid und Silberoxyd,

[1]) Wird nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] von v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS (*B.* **60**, 93) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot N(CCl:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ formuliert.

neben dem N-Methyl-[acet-o-toluidid] (LANDER, *Soc.* **79**, 694). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 210° bis 214°. Wird verhältnismäßig schwer hydrolysiert. — Hydrochlorid. Schmilzt bei 79—80° unter Bildung von Acet-o-toluidid. — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 169° (Zers.).

N-o-Tolyl-acetiminoäthyläther, Isoacet-o-toluidid-O-äthyläther $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-o-toluidid durch Äthyljodid und Silberoxyd beim Erwärmen (LANDER, *Soc.* **78**, 693). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 125—130°; Kp_{740}: 222° (L., *Soc.* **79**, 693). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. F: 109—110° (Gasentwicklung) (L., *Soc.* **81**, 597). — $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 171° (Zers.) (L., *Soc.* **79**, 693).

N.N'-Di-o-tolyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin, Eisessig und PCl_3 (LADENBURG, *B.* **10**, 1262). Aus dem unbeständigen N-o-Tolyl-acetimidchlorid, das durch Einw. von PCl_5 auf Acet-o-toluidid gewonnen wird, und o-Toluidin (WALLACH, PANNES, *A.* **214**, 208). Durch Erhitzen von Acet-o-toluidid mit salzsaurem o-Toluidin (WA., WÜSTEN, *B.* **16**, 148). Durch Behandeln von Isothioacet-o-toluidid-S-äthyläther (s. u.) mit o-Toluidin in der Kälte (WA., WÜ.). — Nadeln. F: 136° (WA., WÜ.), 140,5° (L.). Leicht löslich in verd. Salzsäure (L.). — $C_{16}H_{18}N_2 + HCl$ (WA., P.). — $2C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (WA., P.).

N-[α-Chlor-vinyl]-N.N'-di-o-tolyl-acetamidin $C_{18}H_{19}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot N(CCl:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Vgl. die Anmerkung auf S. 793.

Isothioacet-o-toluidid-S-äthyläther $C_{11}H_{15}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioacet-o-toluidid, Natriumäthylat und Äthylbromid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 147). — Gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 261—262°. Fast unlöslich in Wasser.

Diacetyl-o-toluidin, N-o-Tolyl-diacetamid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Acet-o-toluidid mit 1 Tl. Acetylchlorid auf 170—190° (KAY, *B.* **26**, 2855). Neben wenig Acet-o-toluidid bei 1-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 537). — Krystalle. F: 18° (ZEISER, *B.* **28**, 1665 Anm.). Kp_{11}: 144—145°; Kp_{80}: 166—167°; Kp_{100}: 200,5—201° (K.).

Propionsäure-o-toluidid, Propion-o-toluidid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch sechsstündiges Kochen von o-Toluidin mit Propionsäure (PICTET, DUPARC, *B.* **20**, 3421). Durch Einw. von 1/2 Mol.-Gew. Propionsäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ (hergestellt aus o-Toluidin und $CH_3 \cdot MgI$ in Äther) in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832). — Zollange Nadeln (aus Benzol). F: 87°; Kp_{730}: 298—299° (korr.) (P., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig (P., D.). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **85**, 1401.

α-Chlor-propionsäure-o-toluidid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 60 g Milchsäure-o-toluidid mit 140 g PCl_5 in 100 g Benzol bis zur völligen Lösung von PCl_5 und destilliert darauf bei 140—160° unter 40—60 mm Druck; das hierbei erhaltene Öl zersetzt man mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 86). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 111°.

α-Brom-propionsäure-o-toluidid $C_{10}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäure-bromid in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2920). — Nadeln. F: 131°. Leicht löslich in Äther und $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Alkoholisches Kali erzeugt 1.4-Di-o-tolyl-3.6-dioxo-2.5-dimethyl-piperazin (Syst. No. 3587).

α-Jod-propionsäure-o-toluidid $C_{10}H_{12}ONI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Jod-propionsäureester und der Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ in äther. Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **144**, 1438; *Bl.* [4] **1**, 913). — Nadeln. F: 148°.

Buttersäure-o-toluidid, Butyr-o-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 79—80° (DAVIS, *Soc.* **85**, 1398). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAV.

α-Brom-buttersäure-o-toluidid $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-bromid und o-Toluidin in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2924). — Nadeln (aus Ligroin). F: 109°. Leicht löslich in $CHCl_3$, löslich in Benzol, Äther, Alkohol, schwer in kaltem Ligroin.

α-Jod-buttersäure-o-toluidid $C_{11}H_{14}ONI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Jod-buttersäureester und der Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ in äther. Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **144**, 1438; *Bl.* [4] **1**, 913). — Nadeln. F: 138—139°.

Isobuttersäure-o-toluidid, Isobutyr-o-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobuttersäurebromid und o-Toluidin in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2928). Aus Isobuttersäure und o-Toluidin unter Zusatz von etwas Phosphorpentoxyd (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 172). — Nadeln (aus Benzol). F: 115—116° (T.;

B., W.). Schwer löslich in CS_2 und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (T.). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, **1401**.

α-Chlor-isobuttersäure-o-toluidid $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. α-Oxy-isobuttersäure-o-toluidid (S. 820) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56—59°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den meisten übrigen Solvenzien.

α-Brom-isobuttersäure-o-toluidid $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-bromid und o-Toluidin in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2928). — Spieße (aus $CHCl_3$). F: 63° (T.). Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (BISCHOFF, *B.* **34**, 1845). Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Ligroin (T.). — Alkoholisches Kali erzeugt Isobuttersäure-o-toluidid (S. 794) und α-Äthoxy-isobuttersäure-o-toluidid (S. 820) (T.).

α-Brom-isovaleriansäure-o-toluidid $C_{12}H_{16}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. Sternförmig gruppierte Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 125° (BISCHOFF, PÄPKE, *B.* **31**, 3237).

Laurinsäure-o-toluidid $C_{19}H_{31}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Aus Laurinsäure und o-Toluidin bei 170° (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1121). Durch Zutröpfeln von Laurinsäurechlorid zu einer Suspension von o-Toluidin in Wasser (CASPARI, *Am.* **27**, 307). — Krystalle (aus Äther). F: 81—82° (G.), 81,5° (C.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (C.).

Acrylsäure-o-toluidid $C_{10}H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Zutröpfeln von o-Toluidin zu einer Lösung von Acrylsäurechlorid (Bd. II, S. 400) (MOUREU, *Bl.* [3] **9**, 423; *A. ch.* [7] **2**, 185). — F: 109—110°.

Sorbinsäure-o-toluidid $C_{13}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Sorbinsäurechlorid in Äther und 2 Mol.-Gew. o-Toluidin (RIEDEL, SCHULZ, *A.* **367**, 39). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Fast unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

n-Amyl-propiolsäure-o-toluidid $C_{15}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C\vdots C\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem n-Amyl-propiolsäure-chlorid (Bd. II, S. 487) und o-Toluidin (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **132**, 989; *Bl.* [3] **29**, 657; M., D. R. P. 132802; *C.* **1902 II**, 169). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59,5—60,5° (M., D.; M.).

Isolauronolsäure-o-toluidid, β-Campholytsäure-o-toluidid $C_{16}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Aus Isolauronolsäure-chlorid oder -anhydrid (Bd. IX, S. 59) und o-Toluidin (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 232). — Nadeln. F: 114°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

Benzoesäure-o-toluidid, Benz-o-toluidid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Toluidin und Benzoylchlorid (BRÜCKNER, *A.* **205**, 130; JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 663). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzoesäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot MgI$ (hergestellt aus o-Toluidin und $CH_3\cdot MgI$ in Äther) in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1429; *Bl.* [3] **33**, 832). — Nadeln (aus Essigester + Aceton). Rhombisch (SLUITER, *Z. Kr.* **45**, 407; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 165). F: 142—143° (BR.), 145—146° (J., H.). D^{15}: 1,205 (SL.). — Wird von $KMnO_4$ zu 2-Benzamino-benzoesäure (Syst. No. 1895) oxydiert (BR.).

N-o-Tolyl-benzamidin $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 19,2 g Benzonitril mit 10 g o-Toluidin und 4,3 g Natrium in Benzol (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 124). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105—108°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Ligroin.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-benzamidin $C_{20}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus o-Toluidin und Benzoesäure-phenylimid-chlorid (S. 272) (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 10). — Nadeln. F: 110°.

N-o-Tolyl-N'-benzoyl-benzamidin $C_{21}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben N-o-Tolyl-N.N'-dibenzoyl-benzamidin (S. 796) bei Einw. von Benzoylchlorid auf N-o-Tolyl-benzamidin (s. o.) in trocknem Äther (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 797). — Prismen (aus Alkohol). F: 111—113°. — Gibt bei der Spaltung mit alkoh. Salzsäure Dibenzamid (Bd. IX, S. 213).

Benzoesäure-o-toluididoxim $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Thiobenz-o-toluidid mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Natron (STIEGLITZ, *B.* **22**, 3160). Aus Benzoesäure-o-tolylimidchlorid (S. 796) und Hydroxylamin (LEY, *B.* **31**, 241).

— Säulen. F: 147° (St.), 142° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol, Säuren und Alkalien. $FeCl_3$ gibt mit der Verbindung in alkoh. Lösung eine blauviolette Färbung, in äther. Lösung eine rotbraune Fällung (L.).

[2-Chlor-benzoesäure]-o-toluididoxim $C_{14}H_{13}ON_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid $C_6H_4Cl\cdot CCl:N\cdot OH$ (Bd. IX, S. 337) und o-Toluidin in Äther (Werner, Bloch, *B.* **32**, 1981). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

[2-Jod-benzoesäure]-o-toluidid $C_{14}H_{12}ONI = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4I$. F: 165° (Wachter, *B.* **26**, 1745).

[2-Nitro-benzoesäure]-o-toluidid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 539.

[3-Nitro-benzoesäure]-o-toluidid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* **30**, 539.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-o-toluidid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 414) und o-Toluidin (Johnson, Meade, *Am.* **36**, 300). — Krystalle (aus Alkohol). F: 241—242°.

Thiobenzoesäure-o-toluidid, Thiobenz-o-toluidid $C_{14}H_{13}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schmelzen von Benz-o-toluidid mit P_2S_5 (Stieglitz, *B.* **22**, 3159). — Schwefelgelbe Säulen (aus Benzol). F: 85—86°.

Benzoesäure-[methyl-o-toluidid], N-Methyl-[benz-o-toluidid] $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umlagerung von N-o-Tolyl-benziminomethyläther (s. u.) (Lander, *Soc.* **83**, 408). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 65—66°.

Benzoesäure-[äthyl-o-toluidid], N-Äthyl-[benz-o-toluidid] $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 71—72° (Lander, *Soc.* **83**, 408).

Formyl-benzoyl-o-toluidin $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CHO)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Form-o-toluidids (S. 791) und Benzoylchlorid (Wheeler, Boltwood, *Am.* **18**, 387). Aus N-o-Tolyl-formiminomethyläther (S. 791) und Benzoylchlorid bei 80° (Wh., Walden, *Am.* **18**, 136). — Tafeln (aus Alkohol). F: 91° (Wh., Wa.).

N-o-Tolyl-benziminomethyläther, Isobenz-o-toluidid-O-methyläther $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid (s. u.) und Natriummethylat (Lander, *Soc.* **81**, 596). Aus Benz-o-toluidid, Methyljodid und Silberoxyd in Benzol, neben Benzoesäure-[methyl-o-toluidid] (L.). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 173°.

N-o-Tolyl-benziminoäthyläther, Isobenz-o-toluidid-O-äthyläther $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (Lander, *Soc.* **81**, 596). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 179—180°.

Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid, N-o-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benz-o-toluidid und PCl_5 (Just, *B.* **18**, 982). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: ca. 173° (Ley, *B.* **31**, 241).

Dibenzoyl-o-toluidin, N-o-Tolyl-dibenzamid $C_{21}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin und 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (Chattaway, Lewis, *Soc.* **85**, 590). — Verwandelt sich beim Erhitzen mit HCl in 4-Benzamino-3-methyl-benzophenon (Syst. No. 1873).

N-o-Tolyl-N.N′-dibenzoyl-benzamidin $C_{28}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N-o-Tolyl-benzamidin (S. 795) in trocknem Äther (Wheeler, Johnson, Mc Farland, *Am. Soc.* **25**, 797). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 167°. — Liefert beim Erwärmen mit HCl in Alkohol Benz-o-toluidid.

Phenylessigsäure-o-toluidid, Phenacet-o-toluidid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 159°; schwer löslich in Äther, CS_2 und Ligroin, löslich in Benzol, Eisessig, heißem Chloroform, Alkohol und Aceton (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 174).

[2-Chlor-phenylessigsäure]-o-toluidid $C_{15}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 447) und o-Toluidin bei 200° (Mehner, *J. pr.* [2] **62**, 559). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°.

[4-Chlor-phenylessigsäure]-o-toluidid $C_{15}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 448) und o-Toluidin (M., *J. pr.* [2] **62**, 562). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 179°.

Phenylchloressigsäure-o-toluidid $C_{15}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 7 Mol.-Gew. PCl_5 in 1 Mol.-Gew. Mandelsäure-o-toluidid, gelöst in $CHCl_3$ (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 126). — Kleine Warzen (aus Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin.

Zimtsäure-o-toluidid $C_{16}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid (Bd. IX, S. 587) und o-Toluidin in schwach alkal. Lösung (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* 3, 81). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Zimtsäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot MgI$ (hergestellt aus o-Toluidin und $CH_3\cdot MgI$ in Äther) in Äther (BODROUX, *Bl.* [3] 33, 832). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167° (E., Z.).

α-Chlor-zimtsäure-o-toluidid $C_{16}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 78°; sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* 66, 114).

Oxalsäure-mono-o-toluidid, o-Tolyl-oxamidsäure $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 30 g Kaliummonoäthyloxalat (Bd. II, S. 535) mit 25 ccm o-Toluidin auf 180—190° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 234). Beim Erwärmen von Di-o-tolyl-tetraoxo-piperazin (Syst. No. 3628) mit verd. Natronlauge (ABENIUS, *J. pr.* [2] 47, 188). Bildet sich auch neben wenig Oxalsäure-di-o-toluidid durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Diäthyloxalat und Verseifen des entstandenen Äthylesters (M., S., *M.* 9, 737). Beim Kochen von saurem oxalsaurem o-Toluidin mit Alkohol (ANSELMINO, *C.* 1606 I, 753). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 83—84°, wasserfrei bei 130° (A.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwieriger in $CHCl_3$ und Äther (M., S., *M.* 7, 235). — Spaltet sich bei vorsichtigem Erhitzen in Oxalsäure-di-o-toluidid, CO_2, CO und H_2O (M., S., *M.* 6, 737). Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht unter Wasser- und CO_2-Abspaltung Indol (M., S., *M.* 7, 237, 238). — $AgC_9H_8O_3N$. Blättchen (aus heißem Wasser) (M., S., *M.* 7, 237). — $Ca(C_9H_8O_3N)_2$. Nadeln (M., S., *M.* 7, 236). — $Ba(C_9H_8O_3N)_2+H_2O$. Nadeln; auch in heißem Wasser schwer löslich (M., S., *M.* 7, 236). — o-Toluidin-Salz $C_7H_9N+C_9H_9O_3N$. F: 153° (ANS.).

Oxalsäure-äthylester-o-toluidid, o-Tolyl-oxamidsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Oxalsäurediäthylester und o-Toluidin bei höherer Temperatur (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 737). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 40° (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* 81, 1571).

Oxalsäure-amid-o-toluidid, o-Tolyl-oxamid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO.CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure-di-o-toluidid, NH_3 und o-Toluidin beim Abdampfen von Oxalsäure-bis-o-tolylamidin (s. u.) mit Eisessig (BLADIN, *Bl.* [2] 41, 129). — Sublimierbar.

Oxalsäure-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 13,6 g Diäthyloxalat mit 20 g o-Toluidin (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 233). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Oxalsäure (LADENBURG, *B.* 10, 1129) oder von oxalsaurem o-Toluidin (L. WEISS in FEHLINGS Neuem Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV [Braunschweig 1886], S. 957). Beim Erhitzen von Oxalsäure-mono-o-toluidid (s. o.) für sich oder mit Acetylchlorid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 6, 739). Aus Diäthyloxalat und der Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot MgI$ (BODROUX, *C. r.* 142, 402). — Kleine Blättchen. F: 210° (L. WEISS), 209° (L.), 207—208° (M., S., *M.* 9, 740). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Anilin (L. WEISS). — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Indol (M., S., *M.* 7, 234). Beim Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd entsteht N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801) (TAUSSIG, *M.* 25, 378). Beim Erwärmen mit PCl_5 auf 100° entsteht Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid (S. 798) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 276, 180).

Oxalsäure-nitril-[N-phenyl-N'-o-tolyl-amidin], N-Phenyl-N'-o-tolyl-cyanformamidin $C_{15}H_{13}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CN):N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff (S. 798) und Cyankalium in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Bleiweiß (GEIGY & Co., D. R. P. 116563; *C.* 1900 II, 1250). — Schwach gelbes, krystallinisches Pulver. F: 90—91°.

Oxalsäure-bis-o-tolylamidin, „Cyan-o-toluidin" $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoh. Lösung von o-Toluidin (BLADIN, *Bl.* [2] 41, 128). Aus Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid (S. 798) in siedendem Alkohol durch wäßr. Ammoniak (BAUER, *B.* 40, 2659). — Nadeln. — Beim Abdampfen mit Eisessig entstehen Oxalsäure-di-o-toluidid, Oxalsäure-amid-o-toluidid, o-Toluidin und NH_3 (BL.). — $C_{16}H_{18}N_4+2HCl$. Rechtwinklige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (BL.). — $C_{16}H_{18}N_4+2HNO_3$. Rechtwinklige Tafeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (BL.).

Verbindung $C_{34}H_{33}ON_5$. *B.* Aus Acetylchlorid und Oxalsäure-bis-o-tolylamidin (s. o.) in Pyridin (MEVES, *J. pr.* [2] 61, 462). — $C_{34}H_{33}ON_5+2HCl$. Dunkler, zersetzlicher Niederschlag.

Oxalsäure-o-toluidid-hydroxylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 2 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-o-toluidid (S. 797) mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Hydroxylamin (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1567, 1571). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 152°.

Oxalsäure-o-toluidid-[O-acetyl-hydroxylamid] $C_{11}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Oxalsäure-o-toluidid-hydroxylamid mit Essigsäureanhydrid (P., A., B., C., *Soc.* **81**, 1567, 1571). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Ammoniumsalz. Silberglänzende Platten (aus Alkohol). F: 139° (Zers.). — Natriumsalz. Mikrokrystallinisches Pulver; zersetzt sich bei ca. 120°.

Oxalsäure-äthylester-[o-toluidid-oxim] $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloroximinoessigester (Bd. II, S. 556) und 2 Mol.-Gew. o-Toluidin in wenig Äther (JOWITSCHITSCH, *B.* **39**, 3826). — Weiße, würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 88°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — Gibt mit HNO_2 die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4588) (J.; vgl. SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400** [1913], 328).

CH_3; $O_2N\cdot$ ring $\cdot NH\cdot C(\cdot CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot$ (ring closure)

Monothiooxalsäure-di-o-toluidid $C_{16}H_{16}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dithiodiglykolsäure-di-o-toluidid (S. 818) mit 25%iger Natronlauge (FRERICHS, WILDT, *A.* **390**, 110). — Gelbe Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 126°.

Thiooxalsäure-amid-[N-phenyl-N'-o-tolyl-amidin] $C_{15}H_{15}N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Phenyl-N'-o-tolyl-cyanformamidin (S. 797) und gelbem Schwefelammonium (GEIGY & Co., D. R. P. 115464; *C.* **1901** I, 68). — Olivgrüne Prismen. F: 134°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in kaltem Äther, Alkohol oder Benzol.

Monoselenooxalsäure-di-o-toluidid $C_{16}H_{16}ON_2Se = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CSe\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von NaOH auf Diselendiglykolsäure-di-o-toluidid (FRERICHS, WILDT, *A.* **390**, 123). — Rote Nadeln und Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 131,5—132,5°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-o-toluidid-o-tolyliminoäthyläther $C_{18}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid mit alkoh. Kali, neben Oxalsäure-bis-o-tolyliminoäthyläther (s. u.) (BAUER, *B.* **40**, 2658). — Prismen (aus Alkohol). F: 91°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Gasolin, sonst leicht löslich.

Oxalsäure-bis-o-tolyliminoäthyläther $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Hinzufügen von alkoh. Kalilauge zu einer siedenden Lösung von Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid in absolutem Alkohol, neben dem Oxalsäure-o-toluidid-o-tolyliminoäthyläther (BAUER, *B.* **40**, 2658). — Würfelähnliche Krystalle (aus Gasolin), rhombenförmige Tafeln (aus Alkohol). F: 92°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Salzsäure.

Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid $C_{16}H_{14}N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot CCl:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-di-o-toluidid (S. 797) und PCl_5 bei 100° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 180). In besserer Ausbeute aus Oxalsäure-di-o-toluidid und PCl_5 in siedendem Benzol (BAUER, *B.* **40**, 2656; D. R. P. 193633; *C.* **1908** I, 1001). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 130° bis 131°; schwer löslich in Wasser (BI., W.). — Durch Kochen mit Eisessig wird Oxalsäure-di-o-toluidid regeneriert (BI., W.). Geht beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in der Kälte in Oxalsäure-di-o-toluidid über, das auch aus Lösungen in organischen Solvenzien durch konz. Schwefelsäure ausgeschieden wird (BAU., *B.* **40**, 2656). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure neben einer nicht näher untersuchten Toluidinosulfonsäure das 7-Methylisatin (Syst. No. 3221) (BAU., *B.* **40**, 2656; D. R. P. 193633; *C.* **1908** I, 1001).

Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-o-tolyl-amidin], **N.N'-Di-o-tolyl-cyanformamidin**, **Hydrocyancarbodi-o-tolylimid** $C_{16}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (S. 807), Cyankalium und Bleiweiß (GEIGY & Co., D. R. P. 116563; *C.* **1900** II, 1250). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton.

Oxalsäure-bis-[N.N'-di-o-tolyl-amidin] $C_{30}H_{30}N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid mit o-Toluidin in Benzol (BAUER, *B.* **40**, 2659). — Hellgelbe Tafeln (aus Ligroin + Benzol). F: 169°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger löslich in Essigäther und Chloroform, sehr wenig in Äther, Ligroin, fast unlöslich in Alkohol; unlöslich in verdünnter, sehr wenig löslich in konzentrierter, leicht in alkoholischer Salzsäure.

Thiooxalsäure-amid-[N.N'-di-o-tolyl-amidin] $C_{16}H_{17}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N: C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-cyanformamidin (S. 798) und gelbem Schwefelammonium (GEIGY & Co., D. R. P. 115464; *C.* **1901** I, 68). — Reingelbe tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 139°. Sehr leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol und Benzol; löslich in verd. Säuren und Alkalien.

Malonsäure-mono-o-toluidid, N-o-Tolyl-malonamidsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Toluidin und Malonsäure auf 105° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2973). — Lange Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 138—143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 2H_2O$. Grünblaue Prismen.

Malonsäure-äthylester-o-toluidid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Malonsäure-mono-o-toluidid wird in absol. Alkohol gelöst, die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2975). Aus Malonsäurediäthylester und o-Toluidin, neben Malonsäure-di-o-toluidid (WHITELEY, *Soc.* **83**, 39). — Säulen (aus Äther + Ligroin). F: 73—74° (R., H.), 78° (W.). Löslich in siedendem Äther (W.).

Malonsäure-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten alkoh. Lösung von Brompropiolsäure (Bd. II, S. 478) mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3308). Aus Malonsäurediäthylester und o-Toluidin (REISSERT, MORÉ, *B.* **38**, 3301), neben Malonsäureäthylester-o-toluidid (WHITELEY, *Soc.* **83**, 39). — Nadeln (aus Eisessig + Essigester). F: 193° (W.), 184—185° (M., K.). Schwer löslich in Alkohol und Essigester, leicht in Eisessig (W.). — Gibt in siedendem Toluol mit P_2S_5 Dithiomalonsäure-di-o-toluidid (R., M.).

Dithiomalonsäure-di-o-toluidid $C_{17}H_{18}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Malonsäure-di-o-toluidid und P_2S_5 in siedendem Toluol (REISSERT, MORÉ, *B.* **38**, 3301). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 122—123°.

Bernsteinsäure-mono-o-toluidid, N-o-Tolyl-succinamidsäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-o-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) mit Barytwasser (v. BECHI, *B.* **12**, 322). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 97°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}08 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 374). — Zerfällt bei höherer Temperatur in Wasser und N-o-Tolyl-succinimid. — $Ba(C_{11}H_{12}O_3N)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Körnige Masse.

Bernsteinsäure-amid-o-toluidid, N-o-Tolyl-succinamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-succinimid mit alkoh. Ammoniak auf 100° (v. BECHI, *B.* **12**, 321). — Blättchen. F: 160°.

Bernsteinsäure-di-o-toluidid (?), N.N'-Di-o-tolyl-succinamid (?) $C_{18}H_{20}O_2N_2(?) = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2—]_2$ (?)[1]). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und Entfernen des gleichzeitig entstandenen N-o-Tolyl-succinimids durch Ausziehen mit Wasser (v. BECHI, *B.* **12**, 25, 321). — Nadeln. F: 100°. In Wasser sehr wenig löslich, ziemlich leicht in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen in o-Toluidin und N-o-Tolyl-succinimid.

$\alpha.\alpha'$-Dibrom-bernsteinsäure-di-o-toluidid $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr—]_2$. *B.* Man erhitzt äpfelsaures o-Toluidin auf 200—220° und behandelt das überdestillierte ölige Reaktionsprodukt mit Brom in Eisessig (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 183). — Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 200° ohne zu schmelzen.

$\alpha.\alpha$-Dimethyl-bernsteinsäure-mono-o-toluidid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [$\alpha.\alpha$-Dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid (Syst. No. 2475) und o-Toluidin in ätherischer oder benzolischer Lösung (KERP, *B.* **30**, 615). — Tafeln (aus Äther). Der Schmelzpunkt wird bei langsamem Erhitzen bei 143—143,5°, bei schnellem Erhitzen bei 154—155° gefunden.

Maleinsäure-mono-o-toluidid, N-o-Tolyl-maleinamidsäure $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und o-Toluidin in Chloroform (DUNLAP, PHELPS, *Am.* **19**, 495). — Dicke, hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 117,5—118°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin und CS_2.

---

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BARNICOAT (*Soc.* **1927**, 2927) ist das Produkt von v. BECHI vielleicht N-o-Tolyl-succinamidsäure gewesen.

[d-Camphersäure]-di-o-toluidid $C_{24}H_{30}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C_5H_5(CH_3)_3$. *B.* Aus Camphersäure (Bd. IX, S. 745) und N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801) bei 220° (HALLER, *C. r.* **116**, 122). — F: 218°.

Phthalsäure-mono-o-toluidid, N-o-Tolyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von N-o-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit konz. wäßr. Ammoniak (KUHARA, *Am.* **9**, 53; vgl. FRÖHLICH, *B.* **17**, 2679). Man fällt die Lösung durch HCl. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Salze: KUHARA. $AgC_{15}H_{12}O_3N$ (bei 100°). Voluminöser Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $Ag_2C_{15}H_{11}O_3N$. — $BaC_{15}H_{11}O_3N$ (bei 100°). — $Pb(C_{15}H_{12}O_3N)_2$ (bei 100°). — $PbC_{15}H_{11}O_3N$ (bei 100°).

Phthalsäure-bis-[äthyl-o-toluidid], N.N'-Diäthyl-N.N'-di-o-tolyl-phthalamid $C_{26}H_{28}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit Äthyl-o-toluidin (PIUTTI, *A.* **227**, 188). — Amorph.

Phenylmalonsäure-o-toluidid-nitril, Phenylcyanessigsäure-o-toluidid $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Phenylcyanessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 854) (HESSLER, *Am.* **39**, 76). — F: 139°. Löslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

Tricarballylsäure-mono-o-toluidid $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_5(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der Tricarballylsäure (Syst. No. 2620), gelöst in Äther, und o-Toluidin (EMERY, *B.* **24**, 600). — Krystallwarzen. F: 143°. — Acetylchlorid erzeugt die Anhydroverbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3367).

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und Kohlensäure.

o-Tolyl-carbamidsäure $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht aus Calcium-di-o-toluidid (S. 782) und CO_2 (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* **361**, 53). — $Ca(C_8H_8O_2N)_2$. Gibt bei der trocknen Destillation N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801).

o-Tolyl-carbamidsäure-äthylester, o-Tolyl-urethan $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäure-äthylester und o-Toluidin in Äther unter Kühlung (LACHMANN, *B.* **12**, 1349; NEVILE, WINTHER, *B.* **12**, 2325; COSACK, *B.* **12**, 1450; **13**, 1090). Bei der Einw. von alkoh. Kali auf Kohlensäure-dichlorid-o-tolylimid (S. 812), neben N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801) (L.); bei Anwendung von Natriumäthylat entsteht nur o-Tolylurethan (L.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 46° (L.), 45—46° (N., W.). Unlöslich in Wasser (N., W.), löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin; flüchtig mit Wasserdampf (L.). — Beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht o-Tolylisocyanat (N., W.).

o-Tolyl-carbamidsäure-isobutylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus flüssigem Toluidin und Chlorameisensäure-isobutylester (MYLIUS, *B.* **5**, 974). — Öl. Wird bei —10° nicht fest. — Siedet bei 275—280°, zerfällt dabei aber zum Teil in o-Tolylisocyanat und Isobutylalkohol.

o-Tolyl-carbamidsäure-akt.-amylester (vgl. Bd. 1, S. 385) $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus linksdrehendem Amylalkohol und o-Tolylisocyanat (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 396). — Nadeln. F: 26,5°. $[\alpha]_D^{23,5}$: +2,66° (in Chloroform; p = 5,3277).

o-Tolyl-carbamidsäure-l-menthylester $C_{18}H_{27}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthol (Bd. VI, S. 28) und o-Tolylisocyanat (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 397). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 70°. $[\alpha]_D^{21}$: —65,88° (in Chloroform; p = 5,6157).

o-Tolyl-carbamidsäure-phenylester $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht 8 g N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff mit 7 g Diphenylcarbonat mehrere Stunden am Rückflußkühler, destilliert dann $^2/_3$ der Gesamtmenge ab und läßt das Destillat 14 Tage lang stehen (ECKENROTH, RÜCKEL, *B.* **23**, 699). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°.

o-Tolyl-carbamidsäure-o-tolylester $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolylisocyanat und o-Kresol auf dem Wasserbade (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1087). — Nadeln (aus Eisessig). F: 126°.

o-Tolyl-carbamidsäure-benzylester $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolylisocyanat und Benzylalkohol auf dem Wasserbade (G., C., *B.* **25**, 1087). — Nadeln (aus Ligroin). F: 83—84°.

o-Tolyl-carbamidsäure-β-naphthylester $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus o-Tolylisocyanat und β-Naphthol beim 3-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160° (G., C., *B.* **25**, 1087). — Blättchen (aus Eisessig). F: 149°.

Bis-[o-tolyl-carbamidsäure]-ester des Resorcins $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus o-Tolylisocyanat und Resorcin beim Erhitzen im Druckrohr auf 120° (G., C., *B.* **25**, 1088). — Blätter (aus Alkohol). F: 153—154°.

Bis-[o-tolyl-carbamidsäure]-ester des Hydrochinons $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von o-Tolylisocyanat mit Hydrochinon im Druckrohr auf 150° (G., C., *B.* **25**, 1088). — Nadeln (aus Eisessig). F: 206,5°.

Bis-[o-tolyl-carbamidsäure]-ester des Hydrobenzoins $C_{30}H_{28}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzoin (Bd. VI, S. 1003) mit 2 Mol.-Gew. o-Tolylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 100° (Auwers, *B.* **24**, 1779). — Nadeln (aus Eisessig). F: 233—234°.

Bis-[o-tolyl-carbamidsäure]-ester des Isohydrobenzoins $C_{30}H_{28}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Isohydrobenzoin mit 2 Mol.-Gew. o-Tolylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 100° (Auwers, *B.* **24**, 1779). — Nädelchen (aus heißer verd. Essigsäure). F: 163°.

o-Tolyl-carbamidsäureester des Benzoins $C_{22}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und o-Tolylisocyanat im Druckrohr im Wasserbade und nachfolgendes 6-stdg. Erhitzen auf 125° (Gattermann, Cantzler, *B.* **25**, 1088). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 125°.

o-Tolyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem o-Toluidin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (Cosack, *B.* **13**, 1089). Aus o-Toluidin und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 273). Beim Kochen von o-Tolyl-cyanamid mit 30%iger Schwefelsäure, neben o-Toluidin (v. Braun, *B.* **41**, 2152). — Blättchen (aus Alkohol). F: 190—191° (Walther, Wlo.), 185° (C.), 182° (v. B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (C.; Walther, Wlo.). 110 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 45° 0,251 g, 110 ccm der Aceton-Lösung bei 23° 0,462 g, 110 ccm der ätherischen Lösung bei 22,5° 0,0162 g, 110 ccm der Benzollösung bei 44,2° 0,0155 g o-Tolyl-harnstoff (Walker, Wood, *Soc.* **73**, 626). — Liefert mit überschüssiger Salzsäure und $NaNO_2$ o-Tolylisocyanat und etwas o-Toluoldiazoniumchlorid (Haager, Doht, *M.* **27**, 271). — **Verbindung mit Trichloressigsäure** $C_8H_{10}ON_2 + C_2HO_2Cl_3$. F: 94—98°, wird in Lösungen zersetzt (Pickard, Kenyon, *Soc.* **91**, 903).

N-[β-Chlor-propyl]-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{11}H_{15}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von N-Allyl-N'-o-tolyl-harnstoff mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 100°, neben 2-o-Tolylimino-5-methyl-oxazolidin (Syst. No. 4337) (Menne, *B.* **33**, 661, 662). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—97°.

N-Allyl-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Allylisocyanat und o-Toluidin in Benzol (Menne, *B.* **33**, 661, 662). — Krystalle (aus heißem Wasser oder Alkohol). F: 152°.

N-l-Menthyl-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{18}H_{28}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthyl-isocyanat (S. 25) und o-Toluidin (Pickard, Littlebury, *Soc.* **91**, 304). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 201°. $[\alpha]_D$: —56,14° (in Chloroform; 25 ccm der Lösung enthalten 0,4141 g), —76,29° (in Pyridin; 19,9 ccm der Lösung enthalten 0,4773 g), —65,98° (in Alkohol; 19,9 ccm der Lösung enthalten 0,5264 g).

N-Phenyl-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Kohlensäure-phenylimid-o-tolylimid (S. 813) mit verd. Alkohol (Huhn, *B.* **19**, 2410). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 440). — Beim Einleiten von H_2S in die siedende Lösung von N-Phenyl-N'-o-tolyl-harnstoff wird N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff (S. 806) gebildet (H.).

N-[2-Nitro-phenyl]-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylisocyanat (S. 695) und o-Toluidin in Äther (Swartz, *Am.* **19**, 316). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189°.

N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren von Oxalsäure-di-o-toluidid mit rotem Quecksilberoxyd (Taussig, *M.* **25**, 378). Durch mehrtägiges Erhitzen von o-Toluidin mit Harnstoff (Girard, *B.* **9**, 444; Nevile, Winther, *B.* **12**, 2325). Aus o-Toluidin und $COCl_2$ (Girard, *B.* **6**, 444). Beim 50-stdg. Erhitzen von salzsaurem o-Toluidin mit Cyanamid im Druckrohr auf 100° (Berger, *B.* **12**, 1859).

Durch trockne Destillation von o-tolyl-carbamidsaurem Calcium (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* **361**, 53). Aus Phenylurethan (S. 320) und o-Toluidin beim 3-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 220°, neben N-Phenyl-N'-o-tolyl-harnstoff (DIXON, *Soc.* **79**, 104). Aus o-Tolylisocyanat (S. 812) beim Kochen mit Wasser und etwas Alkohol (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 272; vgl. auch NEVILE, WINTHER, *B.* **12**, 2325). Bei der Einw. von Wasser oder alkoh. Kali auf Kohlensäure-dichlorid-o-tolylimid (S. 812), neben o-Tolyl-urethan (LACHMANN, *B.* **12**, 1349). Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-glycin (S. 814) auf 200—210°, neben Methyl-o-toluidin (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] **39**, 303). — Nadeln (aus Eisessig). F: 243° (NEV., WIN.), 249—250° (DIXON), 250° (LACH.; TAU.), 252° (BER.), 254° (AB., WID.), 256° (BARR, *B.* **19**, 1769; HAAG., DOHT). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, leichter in Nitrobenzol (LACH.; BER.; NEV., WIN.), ziemlich leicht in siedendem Eisessig (AB., WID.). Sublimiert leicht (BARR.). — Wird beim 10-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 310° in CO_2 und o-Toluidin gespalten (BARR). Beim Erhitzen mit CS_2 auf 200° wird N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (S. 807) gebildet (GIRARD). Gibt beim Erhitzen mit o-Toluidin und PCl_3 N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin (S. 813) (GIRARD).

N-o-Tolyl-N'-acetyl-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolyl-harnstoff in Pyridinlösung und Acetylchlorid unter Kühlung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 274). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 168—169°.

N-o-Tolyl-N'-isobutyryl-harnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von $AgNO_3$ auf die heiße alkoholische Lösung von N-o-Tolyl-N'-isobutyryl-thioharnstoff (S. 807) (DIXON, *Soc.* **69**, 864). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134° bis 135° (korr.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform und siedendem Alkohol.

N-o-Tolyl-N'-isovaleryl-harnstoff $C_{13}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-o-Tolyl-N'-isovaleryl-thioharnstoff in siedendem Alkohol mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **67**, 1043). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° (korr.). Unlöslich in siedendem Wasser, mäßig löslich in Äther, CS_2, sehr leicht in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol.

N-o-Tolyl-N'-caproyl-harnstoff $C_{14}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N-o-Tolyl-N'-caproyl-thioharnstoff und $AgNO_3$ in Alkohol beim Kochen (DIXON, *Soc.* **85**, 810). — Nadeln (aus Petroläther). F: 99—100°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, mäßig löslich in Petroläther, sehr leicht in heißem Alkohol.

N-o-Tolyl-N'-palmitoyl-harnstoff $C_{24}H_{40}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des N-o-Tolyl-N'-palmitoyl-thioharnstoffs in alkoh. Lösung mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **69**, 1596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und heißem Alkohol.

N-o-Tolyl-N'-stearoyl-harnstoff $C_{26}H_{44}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus N-o-Tolyl-N'-stearoyl-thioharnstoff in Alkohol mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung (DIXON, *Soc.* **99**, 1600). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). F: 94—95°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-o-Tolyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolylisocyanat (S. 812) und Benzamid bei 125° (CATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1089). Aus o-Tolyl-harnstoff und Benzoylchlorid in Pyridinlösung auf dem Wasserbad (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 274). — Nadeln (aus Eisessig). F: 210° (GA., CA.; WA., WL.).

N-o-Tolyl-N'-phenacetyl-harnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-o-Tolyl-N'-phenacetyl-thioharnstoff (S. 808) in siedender alkoholischer Lösung mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **99**, 867). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161,5—162° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem, sehr wenig in kaltem Alkohol.

N-o-Tolyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-o-Tolyl-allophansäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Natriumsalzes des Oxalsäure-o-toluidid-[O-acetyl-hydroxylamids] (S. 798) mit absol. Alkohol (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1567, 1571; vgl. PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 844). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137°.

Allophansäure-o-toluidid, ω-o-Tolyl-biuret $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen einer verd. ammoniakalischen Lösung des Ammoniumsalzes des Oxalsäure-o-toluidid-[O-acetyl-hydroxylamids] (P., A., B., C., *Soc.* **81**, 1567, 1571; vgl. P., C., *Soc.* **79**, 844). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 180°.

ω.ω-Diphenyl-ω'-o-tolyl-biuret $C_{21}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Entschwefeln des c.c-Diphenyl-a-[o-tolyl]-monothiobiurets (S. 809) in Alkohol-Chloroformlösung mit alkoh. $AgNO_3$-Lösung (DIXON, *Soc.* **75**, 395). — Prismen (aus Alkohol). F: 132—133° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther, leicht in Benzol und Chloroform.

Carbonyl-bis-[ω-o-tolyl-harnstoff] (?)[1] $C_{17}H_{18}O_3N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2CO$ (?). *B.* Aus dem Natriumsalz des Oxalsäure-o-toluidid-[O-acetyl-hydroxylamids] (S. 798) in wäßr. Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1567, 1571; vgl. PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 843). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

O-Äthyl-N-o-tolyl-isoharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. o-Tolyl-cyanamid mit 10 Mol.-Gew. absol. Alkohol und 2 Mol.-Gew. HCl (MAC KEE, *Am.* **28**, 234). — Öl. Kp_{19}: 144°. — Beim Erhitzen in trocknem HCl tritt Spaltung in Äthylchlorid und o-Tolyl-harnstoff ein. — $2C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 177° (Gasentwicklung).

N-Cyan-o-toluidin, o-Tolyl-cyanamid $C_8H_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Man versetzt die wäßrig-alkoholische Lösung von Hydroxylamin unter Kühlung mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. o-Tolylsenföl und kocht zuletzt einmal auf; die filtrierte Lösung versetzt man mit Äther; schüttelt mit Kalilauge aus und fällt die abgehobene alkalische Lösung mit Essigsäure (VOLTMER, *B.* **24**, 381). Aus äquimolekularen Mengen o-Tolyl-thioharnstoff (S. 806) und $CuSO_4$ in siedender alkalischer Lösung (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**, 159, 163). Aus dem Ammoniumsalz der o-Tolyl-dithiocarbamidsäure (S. 811) mit 2 Mol.-Gew. frisch gefälltem $PbCO_3$ in alkal. Lösung, neben o-Tolyl-harnstoff (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 367, 371). — Tafeln (aus Äther), Nadeln (aus Ligroin). F: 77° (Vo.; HE., BA.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (Vo.; HE., BA.). — Gibt bei der Verseifung mit Schwefelsäure o-Toluidin und o-Tolyl-harnstoff (v. BRAUN, *B.* **41**, 2152; vgl. auch Vo.). Das Alkalisalz liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid 4-Cyanamino-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2173) (P., *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1119; *A. ch.* [8] **15**, 225, 234). — $AgC_8H_7N_2$. Weißer, am Licht dunkel werdender Niederschlag (Vo.).

N-Guanyl-o-toluidin, o-Tolyl-guanidin $C_8H_{11}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2)_2$. *B.* Aus salpetersaurem o-Toluidin und Cyanamid in siedendem absolutem Alkohol erhält man das Nitrat (s. u.) (Höchster Farbw., D. R. P. 172979; *C.* **1906** II, 984). — Nitrat. Krystalle (aus Wasser). F: 133°. Schmeckt intensiv bitter.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-guanidin $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus o-Tolyl-cyanamid und salzsaurem Anilin in Alkohol beim 2—3-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 384). Aus Phenylcyanamid und salzsaurem o-Toluidin in Alkohol in derselben Weise (H., B.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 123—125°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in Wasser.

N.N'-Diphenyl-N''-o-tolyl-guanidin $C_{20}H_{19}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (S. 449) und o-Toluidin (MARCKWALD, *A.* **286**, 366). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. — $C_{20}H_{19}N_3 + HNO_3$. Krystalle. F: 172°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{20}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 210°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N.N'-Di-o-tolyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:NH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Entschwefeln von N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff mit neutralem Bleiacetat in alkal. Lösung in Gegenwart von NH_3 (BERGER, *B.* **12**, 1855). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Äther. — $2C_{15}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

N-Phenyl-N'.N''-di-o-tolyl-guanidin $C_{21}H_{21}N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin (S. 813) aus N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff mit Anilin und PbO in alkoh. Lösung, ferner aus N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff mit o-Toluidin und PbO in Alkohol oder aus Kohlensäure-phenylimid-o-tolylimid und o-Toluidin in Benzol beim Erwärmen oder auch aus Kohlensäure-di-o-tolylimid und Anilin (MARCKWALD, *A.* **286**, 362; vgl. HUHN, *B.* **19**, 2411). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98° (M.). — Mit CS_2 entstehen N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff, N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff, Phenylsenföl und o-Tolylsenföl (M.). — $C_{21}H_{21}N_3 + HCl$. Kryställchen. F: 197°; leicht löslich in Alkohol, mäßig in kaltem Wasser (M.). — $C_{21}H_{21}N_3 + HNO_3$. Kryställchen. F: 183° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol (M.). — $2C_{21}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Kryställchen. F: 213—214°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (M.).

N-o-Tolyl-N'-guanyl-guanidin, ω-o-Tolyl-biguanid $C_9H_{13}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch allmähliches Erhitzen von äquimolekularen Mengen von salzsaurem o-Toluidin und Dicyan-

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, [1919], 1009.

diamid (Bd. III, S. 91) bis auf 140°; es wird in warmer wäßriger Lösung durch Natronlauge zersetzt (BEUTEL, A. 310, 337, 339). — Lanzettförmige Nadeln oder perlmutterglänzende Platten mit $^1/_2 H_2O$ (aus heißem Wasser), die das Krystallwasser schon an trockner Luft verlieren. Schmilzt wasserfrei bei 144°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Zieht in Lösung CO_2 aus der Luft an. Beim Erhitzen mit gebranntem Kalk, sowie beim Kochen mit Lauge wird o-Toluidin abgespalten. — $C_9H_{13}N_5 + HCl + ^1/_2 H_2O$. Wasserhelle Prismen. Verliert das Krystallwasser schon an trockner Luft. Schmilzt wasserfrei bei 229° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Äther, sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol. — $2C_9H_{13}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Täfelchen (aus verd. Salzsäure). F: 199° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ziemlich in Alkohol.

N.N'-Di-o-tolyl-N''-guanyl-guanidin, Di-o-tolyl-biguanid $C_{16}H_{19}N_5 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Entschwefeln von N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff in alkoholischer, mit Guanidin versetzter Lösung mit HgO (CRAMER, *B.* 34, 2600). — Prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 178°. — $C_{16}H_{19}N_5 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 245°.

o-Tolyl-carbamidsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{18}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolylisocyanat und dem gewöhnlichen d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 399). — Prismen. Erweicht bei 107°; schmilzt bei 111—112°. $[\alpha]_D^{18}$: +27,40° (in Chloroform; p = 2,7547).

o-Tolyl-carbamidsäureester des 3-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 254) und o-Tolylisocyanat in kaltem Äther oder in siedendem Benzol (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2099). — Gelbliche Krystalle. Schmilzt (nach vorhergehendem Sintern) bei 138° (Zers.).

o-Tolyl-carbamidsäureester des 4-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benz-anti-aldoxim und o-Tolylisocyanat (G., v. R., *B.* 26, 2096). — Gelbliche Nädelchen. Schmilzt unscharf gegen 183°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

o-Tolyl-carbamidsäureester des 4-Nitro-benz-syn-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbe Tafeln. Beginnt bei 100° sich zu zersetzen und schmilzt gegen 185° unter Aufschäumen; sehr schwer löslich in Äther (G., v. R., *B.* 26, 2096).

o-Tolyl-carbamidsäureester des Cumin-anti-aldoxims $C_{18}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen. — Undeutliche Nädelchen. F: 70° (G., v. R., *B.* 26, 2095).

o-Tolyl-carbamidsäureester des Salicylaldehydmethylätheroxims $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehydmethylätheroxim (Bd. VIII, S. 49) in Äther und o-Tolylisocyanat (G., v. R., *B.* 26, 2094). — Prismen. F: 106°.

o-Tolyl-carbamidsäureester des Anis-anti-aldoxims $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anis-anti-aldoxim und o-Tolylisocyanat in Äther (G., v. R., *B.* 26, 2090). — Nädelchen. F: 127°. Leicht löslich in Äther.

o-Tolyl-carbamidsäureester des Anis-syn-aldoxims $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer kalten äther. Lösung von Anis-syn-aldoxim mit o-Tolylisocyanat (G., v. R., *B.* 26, 2090). — Wurde in zwei Modifikationen vom Schmelzpunkt 98° und 81° (Zers.) erhalten [1]).

o-Toluidinoformyl-hydrazin, 4-o-Tolyl-semicarbazid $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man Aceton-o-tolylsemicarbazon (s. u.) durch Erwärmen mit HCl zerlegt; mit Natronlauge, Natriumcarbonat- oder Natriumacetatlösung erhält man daraus die freie Base (BORSCHE, *B.* 38, 835). — Krystalle (aus heißem Wasser oder verd. Alkohol). F: 142—143° (Zers.). — $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. Würfel (aus verd. Salzsäure bei langsamem Erkalten). F: 184—186° (Zers.).

4-o-Tolyl-1-isopropyliden-semicarbazid, Aceton-o-tolylsemicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Aceton-semicarbazon (BORSCHE, *B.* 38, 835). Aus 4-o-Tolyl-semicarbazid und Aceton in verd. Alkohol (*B.*). — Weißes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 156° (Zers.).

Acetophenon-o-tolylsemicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Acetophenon-semicarbazon (Bd. VII, S. 281)

---

[1]) Vgl. indessen die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienene Arbeit von BRADY, DUNN, *Soc.* 109 [1916], 650.

mit o-Toluidin (Borsche, B. 34, 4301). Aus 4-o-Tolyl-semicarbazid und Acetophenon in verd. Alkohol (B., B. 38, 835). — Nadeln (aus viel heißem Alkohol). F: 211—212° (Zers.).

Chinon-mono-o-tolylsemicarbazon bezw. **p-Oxy-benzolazo-form-o-toluidid** $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-o-Tolyl-semicarbazid und Chinon (Bd. VII, S. 609) in verd. Alkohol (Borsche, *B.* 38, 836). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165° (Zers.).

4-o-Tolyl-1-salicylal-semicarbazid, Salicylaldehyd-o-tolylsemicarbazon $C_{15}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus Salicylaldehyd und 4-o-Tolyl-semicarbazid in verd. Alkohol (Borsche, B. 38, 835). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 204,5° (Zers.).

N''-Amino-N.N'-di-o-tolyl-guanidin $C_{15}H_{18}N_4$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot NH_2$. B. Aus N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff und Hydrazinhydrat-Lösung in Gegenwart von alkoh. Kalilauge beim Erhitzen im Druckrohr auf 110—115° (Busch, Bauer, *B.* 33, 1070). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich, außer in Petroläther. — Wird von salpetriger Säure in 1-o-Tolyl-tetrazolon-(5)-o-tolylimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N<\begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \\ N \text{=====} N \end{matrix}$ (Syst. No. 4110) übergeführt. Mit Essigsäureanhydrid entsteht 3-Methyl-4-o-tolyl-1.2.4-triazolon-(5)-o-tolylimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N<\begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \\ C(CH_3) \text{=====} N \end{matrix}$ (Syst. No. 3872). — $C_{15}H_{18}N_4 + HNO_3$. Blättchen (aus Alkohol-Äther). F: 118—119°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N''-Benzalamino-N.N'-di-o-tolyl-guanidin $C_{22}H_{22}N_4$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. B. Durch Kondensation von N''-Amino-N.N'-di-o-tolyl-guanidin (s. o.) mit Benzaldehyd (Busch, Bauer, B. 33, 1071). — Gelbliche Nadelaggregate (aus Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in warmem Benzol, weniger in Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther.

N''-Benzamino-N.N'-di-o-tolyl-guanidin $C_{22}H_{22}ON_4$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzhydrazid (Bd. IX, S. 319) und Di-o-tolyl-carbodiimid (S. 813) in Benzol (Busch, *J. pr.* [2] 74, 539). — Derbe Krystalle (aus Alkohol). F: 151° (Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Essigester, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 3-Phenyl-4-o-tolyl-1.2.4-triazolon-(5)-o-tolylimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N<\begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \\ C(C_6H_5) \text{=====} N \end{matrix}$ über.

4-Phenyl-1-[di-o-toluidino-methylen]-semicarbazid bezw. **4-Phenyl-1-[N.N'-di-o-tolyl-guanyl]-semicarbazid** $C_{22}H_{23}ON_5$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, **N''-[ω-Phenyl-ureido]-N.N'-di-o-tolyl-guanidin.** *B.* Aus 4-Phenyl-semicarbazid und Di-o-tolyl-carbodiimid in Benzol (Busch, *J. pr.* [2] 74, 548). — Nadeln (aus Benzol-Gasolin). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in Äther. — Spaltet beim Schmelzen Anilin ab und bildet 4-o-Tolyl-urazol-mono-o-tolylimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N<\begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \\ CO \text{=====} NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3888).

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-methylester $C_9H_{11}ONS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von S-Methyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff (S. 814) mit 20%iger Schwefelsäure auf 130—140° (Will, Bielschowski, B. 15, 1317). — Blättchen. F: 70°.

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, flüssiges o-Tolyl-thiourethan $C_{10}H_{13}ONS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von 3 Tln. o-Tolylsenföl mit 4 Tln. absol. Alkohol auf 130° (Liebermann, Natanson, *A.* 207, 161). — Erstarrt nicht im Kältegemisch (L., N.). — Gibt mit ω-Brom-acetophenon o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-phenacylester (s. u.) (v. Walther, Greifenhagen, *J. pr.* [2] 75, 210). — $AgC_{10}H_{12}ONS$. Niederschlag. Unlöslich in Ammoniak (L., N.).

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester, festes o-Tolyl-thiourethan $C_{10}H_{13}ONS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus S-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff (S. 814) beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° (Will, Bielschowski, B. 15, 1317). — Tafeln. F: 66°.

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-phenacylester $C_{16}H_{15}O_2NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester und ω-Brom-acetophenon

(v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] **75**, 210). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in warmer Natronlauge zu einer gelben Flüssigkeit, aus der verd. Schwefelsäure einen flockigen Niederschlag fällt. Durch 15-stdg. Stehen mit konz. Schwefelsäure oder längeres Kochen mit Eisessig entsteht 2-Oxo-4-phenyl-3-o-tolyl-thiazoldihydrid
$C_6H_5\cdot C$——$N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$
HC—S—CO (Syst. No. 4279).

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester, o-Tolyl-carbamidsäure-Derivat der β-Mercapto-propionsäure $C_{11}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester mit 1 Mol.-Gew. β-Jod-propionsäure (LANGLET, *Öf. Sv.* **1892**, 307). — Nadeln. F: 149,5°. Äußerst löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Wasser, unlöslich in Äther.

o-Tolyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus o-Tolylsenföl (S. 813) und NH_3 (STAATS, *B.* **16**, 136). Aus dem Ammoniumsalz der o-Tolyl-dithiocarbamidsäure (S. 811) und 1 Mol.-Gew. $PhCO_3$ in Wasser (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 371). — Krystalle (aus Wasser). F: 160—161° (DIXON, *Soc.* **61**, 525 Anm. 1; DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 574), 162° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 149). Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther (ST.). — o-Tolyl-thioharnstoff gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit angesäuerter H_2O_2-Lösung 3.5-Diimino-2.4-di-o-tolyl-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid
$HN:C\langle{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot S \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C:NH}$ (Syst. No. 4560) (HECTOR, *B.* **23**, 366; vgl. *B.* **25** Ref., 799).
Einw. von salpetriger Säure: DIXON. o-Tolyl-thioharnstoff gibt mit Essigsäureanhydrid N-o-Tolyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 811) (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3659; vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 271).

N-Methyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) und o-Toluidin in konzentrierter alkoholischer Lösung (DIXON, *Soc.* **55**, 621). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°. Leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Alkohol und siedendem Wasser.

N-Äthyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und Äthylamin (STAATS, *B.* **13**, 136). — Prismen (aus Alkohol). F: 83—84°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther.

N.N-Diäthyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin und o-Tolylsenföl (GERHARDT, *B.* **17**, 3038). — Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 102°. — Liefert beim Kochen mit Anilin Diäthylamin, o-Toluidin und Thiocarbanilid.

N-Allyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) und o-Toluidin in Alkohol (DIXON, *Soc.* **55**, 622; PRAGER, *B.* **22**, 2998). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 98° (P.), 98—99° (D., *Soc.* **67**, 559). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, CS_2, Eisessig und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Petroläther (P.). — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° in 2-o-Tolylimino-5-methyl-thiazoltetrahydrid $\begin{matrix}CH_3\cdot HC——S \\ H_2C—NH\end{matrix}\rangle C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 4271) über (P.).

N-[β-Chlor-allyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{11}H_{13}N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus [β-Chlor-allyl]-senföl und o-Toluidin (DIXON, *Soc.* **79**, 558). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und Anilin in Alkohol beim Stehen (STAATS, *B.* **13**, 137). Aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und o-Toluidin beim Erhitzen in Eisessig oder in Alkohol (VON WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 226). Durch Zusammenschmelzen oder durch Erhitzen in alkoh. Lösung von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (HUGERSHOFF, *B.* **36**, 1141). Beim Erhitzen von 2-Methyl-hydrazobenzol (Syst. No. 2070) mit CS_2 auf 150—160° (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3848). — Nadeln. F: 139° (STAATS; HUG.; v. WA., STENZ). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (STAATS). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Anilin, o-Toluidin, Phenylsenföl und o-Tolylsenföl (MAINZER, *B.* **15**, 1419). Gibt mit o-Toluidin und Bleioxyd in alkoh. Lösung N-Phenyl-N'.N''-di-o-tolyl-guanidin und N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin (MARCKWALD, *A.* **286**, 362). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig oder Alkohol 1-Phenyl-4-o-tolyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2040) (v. WA., STENZ).

N-Methyl-N-phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenbringen von Methylanilin und o-Tolylsenföl (GERHARDT,

B. **17**, 3035). — Blättchen. F: 121°. — Zerfällt beim Kochen mit Anilin in Methylanilin, o-Toluidin und Thiocarbanilid.

N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801) und CS_2 bei 200° (GIRARD, *B.* **6**, 445). Aus o-Toluidin und CS_2 in Alkohol auf dem Wasserbade (GIRARD, *B.* **4**, 985). Durch Schütteln von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. CS_2 mit 1 Mol.-Gew. H_2O_2 (in 3%iger Lösung) (v. BRAUN, *B.* **33**, 2727). Durch Erhitzen von o-Hydrazotoluol (Syst. No. 2070) mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 150° (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3847). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (GIR., *B.* **4**, 985), 160° (v. BR.), 158° (BERGER, *B.* **12**, 1854), 157° (JAC., HUG.), 156° (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2301), 153—154° (POZZI-ESCOT, *C. r.* **139**, 451). Kp: 216—218° (ADOR, RILL.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser (BER.; vgl. GIR., *B.* **4**, 985). — Gibt beim Kochen mit rauchender Salzsäure o-Tolylsenföl (S. 813) (GIR., *B.* **6**, 445). Gibt durch Behandlung mit Brom sowohl in Chloroform wie in alkoh. Lösung ein bromhaltiges Produkt, das durch SO_2 in 4-Methyl-2-[o-tolylimino]-benz-thiazol-dihydrid (Syst. No. 4278) übergeführt wird (HUG., *B.* **36**, 3129, 3133). Beim Erhitzen mit wäßr. Hydrazinhydratlösung in Gegenwart von alkoh. Kalilauge, im geschlossenen Rohr auf 110—115° entsteht N''-Amino-N.N'-di-o-tolyl-guanidin (S. 805) (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1070). Bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht N.N'-Di-o-tolyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 811) (HUG., *B.* **32**, 3656). N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff wird durch 5 Minuten langes Kochen mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid in o-Tolylsenföl übergeführt (WERNER, *Soc.* **59**, 402). Beim Kochen mit Anilin entstehen o-Toluidin und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (GEBHARDT, *B.* **17**, 3045). Liefert beim Zusammenschmelzen mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff (S. 806) (HUG., *B.* **36**, 1141).

N.N-Methylen-bis-[N-phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff] $C_{29}H_{28}N_4S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus Methylendianilin (S. 184) und o-Tolylsenföl in trocknem Äther oder Benzol (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 500). — Krystalle. F: 121—123°. Schwer löslich in Petroläther und Benzol, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und Eisessig. — Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen entsteht Phenylsenföl.

N-[γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-N'-o-tolyl-thioharnstoff, Methyl-[β-(ω-o-tolyl-thioureido)-isobutyl]-keton, Diaceton-o-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetonamin (Bd. IV, S. 322) und o-Tolylsenföl (W. TRAUBE, SCHALL, *B.* **32**, 3176). — F: 168°.

N-o-Tolyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-o-Tolyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 811) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3659). Aus dem salzsauren N-o-Tolyl-S-acetyl-isothioharnstoff beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 136). Aus Acetylthio-carbimid (Bd. III, S. 173) und o-Toluidin in wasserfreiem Alkohol (DIXON, *Soc.* **55**, 304) oder in Benzol (DORAN, DIXON, *Soc.* **97**, 338). — Prismen (aus Alkohol). F: 184° (DI.; HU.; DO., DI.), 182—183° (DI., HA.). Unlöslich in Wasser (DI.). — Wird von Natronlauge in o-Tolyl-thioharnstoff und Essigsäure gespalten (HU., KÖNIG, *B.* **33**, 3035).

N-o-Tolyl-N'-propionyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin und Propionylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) in Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 858). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144° (korr.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalien unter Abspaltung von o-Tolyl-thioharnstoff.

N-o-Tolyl-N'-isobutyryl-thioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Toluidin und Isobutyrylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **69**, 863). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit $AgNO_3$ in Alkohol N-o-Tolyl-N'-isobutyryl-harnstoff (S. 802).

N-o-Tolyl-N'-isovaleryl-thioharnstoff $C_{13}H_{18}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Versetzen einer Benzol-Lösung von Isovalerylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) mit einer alkoh. Lösung von o-Toluidin (DIXON, *Soc.* **67**, 1042). — Prismen (aus Alkohol). F: 142—143°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Wird durch $AgNO_3$ in siedender alkoh. Lösung unter Bildung von N-o-Tolyl-N'-isovaleryl-harnstoff entschwefelt.

N-o-Tolyl-N'-caproyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Caproylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und o-Toluidin in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 810). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°. — Wird durch Kochen mit $AgNO_3$ in alkoh. Lösung zu N-o-Tolyl-N'-caproyl-harnstoff entschwefelt.

N-o-Tolyl-N'-palmitoyl-thioharnstoff $C_{24}H_{40}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitoylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und o-Toluidin in Benzol (DIXON, *Soc.* 66, 1596). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 65,5—66,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit $AgNO_3$ in verdünnter alkoholischer Lösung N-o-Tolyl-N'-palmitoyl-harnstoff.

N-o-Tolyl-N'-stearoyl-thioharnstoff $C_{26}H_{44}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearoylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und o-Toluidin in absol. Alkohol (DIXON, *Soc.* 66, 1600). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 67—68°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert mit $AgNO_3$ N-o-Tolyl-N'-stearoyl-harnstoff.

N-o-Tolyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylthiocarbimid (Bd. IX, S. 222) und o-Toluidin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 55, 622). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119° (DI.), 116—117° (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* 22, 376; vgl. WHEELER, *Am. Soc.* 23, 224, 227). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (DI.).

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-o-toluidinothioformyl-benzamidin $C_{21}H_{18}N_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_4Cl) \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-[4-Chlor-phenyl]-benzamidin (S. 612) und o-Tolylsenföl (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 67, 463). — Nadeln. F: 143°.

N-o-Tolyl-N'-phenacetyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen einer Benzol-Lösung von Phenacetylthiocarbimid (erhältlich aus Phenacetylchlorid und Bleirhodanid in Benzol) mit einer alkoh. Lösung von o-Toluidin (DIXON, *Soc.* 69, 866). — Prismen (aus Alkohol). F: 149—150° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. — $AgNO_3$ in siedender alkoholischer Lösung liefert N-o-Tolyl-N'-phenacetyl-harnstoff (S. 802).

N-o-Tolyl-N'-cinnamoyl-thioharnstoff $C_{17}H_{16}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man bereitet aus Cinnamoylchlorid und Bleirhodanid durch Kochen in trocknem Benzol eine Lösung von Cinnamoylthiocarbimid und läßt auf diese o-Toluidin einwirken (D., *Soc.* 67, 1047). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (korr.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Bernsteinsäure-bis-[ω-o-tolyl-thioureid], Succinyl-bis-[ω-o-tolyl-thioharnstoff] $C_{20}H_{22}O_2N_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Succinylbisthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und o-Toluidin in Benzol (DIXON, DORAN, *Soc.* 67, 569). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217—218° (korr.) (Aufschäumen).

Phthalsäure-bis-[ω-o-tolyl-thioureid], Phthalyl-bis-[ω-o-tolyl-thioharnstoff] $C_{24}H_{22}O_2N_4S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_4$. *B.* Man erwärmt Phthalylchlorid mit trocknem Bleirhodanid in Gegenwart von Benzol, filtriert, und versetzt die benzolische Lösung mit o-Toluidin (DIXON, DORAN, *Soc.* 67, 573). — Pulver. Sintert bei 175° und schmilzt bei 177—178° (korr.).

N-o-Tolyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-o-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäuremethylester, a-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-methylester[1]) $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxy-thiocarbimid (Bd. III, S. 174) und o-Toluidin (DORAN, *Soc.* 79, 909). — Nadeln (aus Benzol). F: 172°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Benzol.

N-o-Tolyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N-o-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäureäthylester, a-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-äthylester[1]) $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen von Carbäthoxy-thiocarbimid (Bd. III, S. 174) mit einer benzolischen Lösung von o-Toluidin (DORAN, *Soc.* 69, 327). — Prismen (aus Alkohol). F: 152,5°. Fast unlöslich in kaltem Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform.

N-o-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäureisoamylester, a-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-isoamylester[1]) $C_{14}H_{20}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Man läßt Kaliumrhodanid auf Chlorameisensäureisoamylester in Benzol unter Ausschluß von Feuchtigkeit, aber bei Luftzutritt 3 Monate einwirken, filtriert und versetzt mit alkoh. Lösung von o-Toluidin (DORAN, *Soc.* 76, 913, 914). — Nadeln. F: 96—97°.

N-o-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäurephenylester, a-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-phenylester[1]) $C_{15}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbophenoxy-thiocarbimid (Bd. VI, S. 160) in Benzol und o-Toluidin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 89, 898). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 164—165° (korr.) (unter Schäumen). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392.

N-o-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäure-o-tolylester, a-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-o-tolylester[1]) $C_{16}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [Carbo-o-kresoxy]-thiocarbimid (Bd. VI, S. 356) in Benzol mit o-Toluidin (DIXON, *Soc.* 89, 900). Aus N-o-Tolyl-N'-acetyl-thioharnstoff (S. 807) und Chlorameisensäure-o-tolyl-ester Bd. VI, S. 356) (D., *Soc.* 89, 901). — Prismen (aus Alkohol). F: 142—143° (korr.).

N-o-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäure-p-tolylester, a-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-p-tolylester[1]) $C_{16}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [Carbo-p-kresoxy]-thiocarbimid (Bd. VI, S. 398) in Benzol mit einer Lösung von o-Toluidin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 89, 903). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161° (korr.).

c-Methyl-c-phenyl-a-[o-tolyl]-monothiobiuret[1]) $C_{16}H_{17}ON_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von o-Toluidin auf Methylanilinoformylthiocarbimid (erhältlich aus Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid) (D., *Soc.* 75, 402). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + wenig Benzol). F: 108° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol.

c-Äthyl-c-phenyl-a-[o-tolyl]-monothiobiuret[1]) $C_{17}H_{19}ON_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Toluidin und Äthylanilinoformyl-thiocarbimid (erhalten aus Äthyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid mit Mercurirhodanid) (D., *Soc.* 75, 405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (korr.).

c.c-Diphenyl-a-[o-tolyl]-monothiobiuret[1]) $C_{21}H_{19}ON_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylaminoformyl-thiocarbimid (dargestellt aus Diphenylcarbamidsäure-chlorid und Mercurirhodanid) mit o-Toluidin in Benzollösung (D., *Soc.* 75, 395). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163,5—164° (korr.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in siedendem Alkohol und Aceton.

Carbonyl-bis-[ω-o-tolyl-thioharnstoff] $C_{17}H_{18}ON_4S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH)_2CO$. *B.* Man behandelt Phosgen in Toluol mit trocknem Bariumrhodanid und läßt auf das Produkt o-Toluidin einwirken (DIXON, *Soc.* 83, 94). — Krystalle. F: 171—172° (korr.).

Dithioallophansäure-o-toluidid, ω-o-Tolyl-dithiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 150 g o-Toluidin und 100 g Isopersulfocyansäure $\begin{matrix} SC—S—S \\ HN——C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) auf dem Wasserbade (FROMM, SCHNEIDER, *A.* 348, 170). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

S-Methyl-N-phenyl-N'-o-toluidinothioformyl-isothioharnstoff, S[1]-Methyl-N[a]-phenyl-N[c]-o-tolyl-isodithiobiuret[2]) $C_{16}H_{17}N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus o-Tolylsenföl und S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 407) (JOHNSON, CRAMER, *Am.* 30, 180). — Platten (aus Alkohol). F: 114—115°.

S-Äthyl-N-phenyl-N'-o-toluidinothioformyl-isothioharnstoff, S[1]-Äthyl-N[a]-phenyl-N[c]-o-tolyl-isodithiobiuret[2]) $C_{17}H_{19}N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff (S. 408) und o-Tolylsenföl (J., C., *Am.* 30, 181). — Platten (aus Alkohol). F: 95—96°.

Phenoxyessigsäure-[ω-o-tolyl-thioureid], N-o-Tolyl-N'-phenoxyacetyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyacetylthiocarbimid (Bd. VI, S. 162) in Benzol und o-Toluidin (DIXON, *Soc.* 89, 909). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Anissäure-[ω-o-tolyl-thioureid], N-o-Tolyl-N'-anisoyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoylthiocarbimid (erhalten aus Anisoylchlorid und Bleirhodanid) in Benzol mit o-Toluidin (DIXON, *Soc.* 75, 387). — Prismen (aus Alkohol). F: 126,5° (korr.).

N.N'-Diphenyl-N.N'-di-o-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{30}H_{30}N_4S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und o-Tolylsenföl (S. 813) auf dem Wasserbade (DAVIS, *Soc.* 89, 713, 716). — Nadeln (aus siedendem Toluol). F: 179°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Aceton.

Verbindung $C_{24}H_{27}N_6S_3P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot P(SCN)_2 + 2C_7H_9N$ (?). *B.* Man behandelt die aus PCl_3 und Ammoniumrhodanid in Benzol entstehende Verbindung $C_3N_3S_3P$ [Phosphortrirhodanid oder Phosphortristhiocarbimid (Bd. III, S. 172)] mit o-Toluidin in Benzol (DIXON, *Soc.* 79, 547; vgl. *Soc.* 85, 368). — Gelbes Pulver. F: 81—83°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol. — Wird durch Silber- oder Bleisalze entschwefelt.

S-Methyl-N-o-tolyl-isothioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):NH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Tolyl-thioharnstoff (S. 806) mit Chlorameisensäuremethylester bei Gegenwart von Benzol auf dem Wasserbade (DIXON,

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* 30, 171 Anm.

Soc. **83**, 556). Aus o-Tolyl-thioharnstoff und Methyljodid (JOHNSON, CRAMER, *Am.* **30**, 179). — Rautenförmige Krystalle (aus Petroläther). F: 101° (J., C.), 101—102° (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol (D.). — $C_9H_{12}N_2S + HCl$. Sirup (D.).

S-Methyl-N-o-tolyl-N'-anilinothioformyl-isothioharnstoff, S[1]-Methyl-N[C]-phenyl-N[a]-o-tolyl-isodithiobiuret[1]) $C_{16}H_{17}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylsenföl und S-Methyl-N-o-tolyl-isothioharnstoff (S. 809) in Äther (JOHNSON, CRAMER, *Am.* **30**, 179). — Platten (aus Alkohol). F: 114—115°.

S-Methyl-N-o-tolyl-N'-o-toluidinothioformyl-isothioharnstoff, S[1]-Methyl-N[a].N[c]-di-o-tolyl-isodithiobiuret[1]) $C_{17}H_{19}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus S-Methyl-N-o-tolyl-isothioharnstoff und o-Tolylsenföl (J., C., *Am.* **30**, 182). — Platten (aus Alkohol). F: 122—123°.

S[1].S[2]-Dimethyl-N[a]-phenyl-N[c]-o-tolyl-isodithiobiuret[1]) $C_{17}H_{19}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus S[1]-Methyl-N[c]-phenyl-N[a]-o-tolyl-isodithiobiuret (s. o.) und Methyljodid (J., C., *Am.* **30**, 179, 180). Aus S[1]-Methyl-N[a]-phenyl-N[c]-o-tolyl-isodithiobiuret (S. 809) und Methyljodid (J., C.). — Prismen (aus Alkohol). F: 70—71°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol. — Hydrojodid. F: 147—148°.

S-Äthyl-N-o-tolyl-N'-anilinothioformyl-isothioharnstoff, S[1]-Äthyl-N[c]-phenyl-N[a]-o-tolyl-isodithiobiuret[1]) $C_{17}H_{19}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:S \cdot C_2H_5) : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylsenföl und dem nicht näher beschriebenen S-Äthyl-N-o-tolyl-isothioharnstoff (J., C., *Am.* **30**, 180). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol.

S-Äthyl-N-o-tolyl-N'-o-toluidinothioformyl-isothioharnstoff, S[1]-Äthyl-N[a].N[c]-di-o-tolyl-isodithiobiuret[1]) $C_{18}H_{21}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen S-Äthyl-N-o-tolyl-isothioharnstoff und o-Tolylsenföl (J., C., *Am.* **30**, 181). — Prismen (aus Alkohol). F: 86—87°.

N-o-Tolyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{16}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : N \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. ω-o-Tolyl-dithiobiuret (S. 809) in 2 Mol.-Gew. Natronlauge, fügt 3 Mol.-Gew. Benzylchlorid und so viel Alkohol hinzu, daß das Benzylchlorid in Lösung bleibt, erhitzt etwa 10 Minuten und versetzt mit Wasser (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 172). Aus Dithiokohlensäure-dibenzylester-cyanimid (Bd. VI, S. 462) und o-Toluidin bei 120° (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* **355**, 203). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165° (F., SCH.; F., v. G.).

N-o-Tolyl-S-acetyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid (s. u.) entsteht aus o-Tolyl-thioharnstoff (S. 806) und Acetylchlorid in Aceton oder Benzol (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **81**, 136). — Das Hydrochlorid löst sich leicht in Wasser unter Bildung von o-Tolyl-thioharnstoff. Es liefert beim Erhitzen N-o-Tolyl-N'-acetyl-thioharnstoff; mit absol. Alkohol und Natriumäthylat N-o-Tolyl-N-acetyl-thioharnstoff. — $C_{10}H_{12}ON_2S + HCl$. Weißer krystallinischer Niederschlag. F: 96° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln.

N-o-Tolyl-S-carbomethoxy-isothioharnstoff, N-o-Tolyl-isothioharnstoff-S-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus o-Tolyl-thioharnstoff (S. 806) und Chlorameisensäuremethylester in der Kälte (DIXON, *Soc.* **83**, 564; vgl. D., TAYLOR, *Soc.* **91**, 912). — Das Hydrochlorid wird beim Kochen mit Wasser in N-o-Tolyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff (S. 814) und HCl gespalten; beim trocknen Erhitzen entsteht S-Methyl-N-o-tolyl-isothioharnstoff (s. o.). — $C_{10}H_{12}O_2N_2S + HCl$. F: 92—93°.

N-o-Tolyl-isothioharnstoff-S-carbonsäurephenylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Chlorameisensäurephenylester (Bd. VI, S. 159) und o-Tolyl-thioharnstoff (S. 806) in warmem Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 922). — Die mit $CaCO_3$ aus dem Hydrochlorid in alkoh. Lösung freigemachte Base geht sofort in o-Toluidin-N-carbonsäurephenylester-N-thiocarbonsäureamid (S. 814) über. — $C_{15}H_{14}O_2N_2S + HCl$. Krystallinisch. F: 98° bis 99° (Zers.).

N-o-Tolyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-o-Tolyl-pseudothiohydantoinsäure $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen von Chloressigsäure-o-toluidid mit Kaliumrhodanid in Alkohol auf dem Dampfbad (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 150). — Platten. Zersetzt sich zwischen 208° und 230°. Unlöslich in Wasser.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.

N-o-Toluidinothioformyl-hydroxylamin, N'-Oxy-N-o-tolyl-thioharnstoff, o-Toluidinothioformhydroxamsäure $C_8H_{10}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Stehen von o-Tolylsenföl in Chloroform mit einer wäßr. Lösung von Hydroxylamin (VOLTMER, *B.* **24**, 381). — Haarfeine Nadeln. F: 92°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Chloroform. — Zersetzt sich schon beim Trocknen. Beim Stehen erfolgt Spaltung in o-Tolyl-cyanamid und Schwefel.

O-Benzyl-N-o-toluidinothioformyl-hydroxylamin, N'-Benzyloxy-N-o-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) und o-Tolylsenföl (VOLTMER, *B.* **24**, 382). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°.

o-Tolyl-dithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS_2H$. Nur in Form von Salzen bekannt. — $NH_4C_8H_8NS_2$. *B.* Aus o-Toluidin, CS_2 und Ammoniak (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 370). Die wäßr. Lösung liefert mit 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ o-Tolyl-thioharnstoff und o-Tolylsenföl, mit 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Gegenwart von Alkali o-Tolyl-cyanamid und o-Tolyl-harnstoff (H., *B.*). — $Ba(C_8H_8NS_2)_2$. *B.* Beim Stehen von o-Toluidin in Alkohol mit CS_2 und Barytwasser (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3027). Blättchen. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. — $Ni(C_8H_8NS_2)_2$. *B.* Aus o-Toluidin in Alkohol mit CS_2 und ammoniakalischer Nickelsulfatlösung. Braune Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

o-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_9H_{11}NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz der o-Tolyl-dithiocarbamidsäure (s. o.) und Methyljodid (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3027). Aus S-Methyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff (S. 814) und Schwefelkohlenstoff bei 160° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1317). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (L.).

o-Tolyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, o-Tolyl-dithiourethan $C_{10}H_{13}NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus S-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff (S. 814) und CS_2 bei 160° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1317). — Dicke Prismen. F: 72°.

N-Methyl-N-cyan-o-toluidin, Methyl-o-tolyl-cyanamid $C_9H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Dimethyl-o-toluidin und Bromcyan auf dem Wasserbade, neben Trimethyl-o-tolyl-ammoniumbromid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2151). — Farbloses geruchloses Öl. Kp_8: 135—136°. — Bei 20-stdg. Kochen mit 30%iger Schwefelsäure entstehen Methyl-o-toluidin und etwas 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan.

N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff, N-Pikryl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff $C_{21}H_{17}O_7N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Kohlensäure-bis-o-tolylimid (S. 813) und Pikrinsäure beim Aufkochen in Benzol-Lösung (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 531). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich gegen 160° rot und schmilzt unscharf bei 210°. — Zerfällt bei der Einw. alkoh. Natronlauge unter Bildung von Pikryl-o-toluidin.

N-o-Tolyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 270. — *B.* Aus o-Tolyl-thioharnstoff (S. 806) und Essigsäureanhydrid bei gelindem Erwärmen (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3659). Aus salzsaurem N-o-Tolyl-S-acetyl-isothioharnstoff (S. 810) beim Erwärmen mit absol. Alkohol und Natriumäthylat (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 136). — Prismen. F: 140° (HUG.), 139,5° (D., HAW.). Löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Ligroin (HUG.). — Geht durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt fast quantitativ in N-o-Tolyl-N'-acetyl-thioharnstoff (S. 807) über (HUG.). Wird von Natronlauge in Essigsäure-o-toluidid (S. 792) und Rhodanwasserstoff gespalten (HUG., KÖNIG, *B.* **36**, 3034).

N.N'-Di-o-tolyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (S. 807) und Essigsäureanhydrid durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3656). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr leicht in CS_2. — $Hg(C_{17}H_{17}ON_2S)_2$. — $C_{17}H_{18}ON_2S + HgCl_2$.

Verbindung $C_{17}H_{18}ON_2SBr_4$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-N-acetyl-thioharnstoff (s. o.) und Brom in Chloroform (HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3130). — Gelbe Krystalle. F: 141° (Zers.). — Liefert bei der Behandlung mit schwefliger Säure die Verbindung

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(CO \cdot CH_3)}_{S} > C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{S} > C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 4278).

N.N'-Di-o-tolyl-N-propionyl-thioharnstoff $C_{18}H_{20}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (S. 807) und Propionsäureanhydrid (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3657). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97,5°.

o-Tolyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{17}H_{17}ONS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 177. — *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid (S. 796) und Kalium-äthylxanthogenat in Benzol auf dem Wasserbade (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2472). — Scharlachrote Prismen. Krystalle (aus Äthyläther + Äthylalkohol). Monoklin (ILOWAJSKI, *Z. Kr.* **43**, 73). F: 76—77°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol (TSCH.).

o-Tolylisocyanat, o-Tolylcarbonimid $C_8H_7ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CO$. *B.* Aus o-Tolylcarbamidsäure-äthylester (S. 800) und P_2O_5 (NEVILE, WINTHER, *B.* **12**, 2324). Aus o-Tolylharnstoff in überschüssiger verdünnter Salzsäure und $NaNO_2$ bei gutem Rühren oder beim Versetzen einer schwach erwärmten Lösung von o-Tolyl-harnstoff in Eisessig mit festem $NaNO_2$ (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 271). Aus o-Toluoldiazoniumchlorid, KCNO und Kupferpulver (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1086). — Flüssig. Kp: 184—187° (GA., CA.), 185—186° (N., W.). Riecht heftig und reizt zu Tränen (N., W.). — Wird durch wenig Triäthylphosphin in eine feste (polymere?) Form übergeführt (N., W.). Gibt beim Kochen mit Wasser und etwas Alkohol N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (H., D.; vgl. auch N., W.). Wird durch Kaliumacetat in Tri-o-tolyl-isocyanurat (Syst. No. 3889) umgewandelt (FRENTZEL, *B.* **21**, 413).

Kohlensäure-dichlorid-o-tolylimid, o-Tolylisocyaniddichlorid $C_8H_7NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von o-Tolylsenföl (LACHMANN, *B.* **12**, 1349). In der gleichen Weise aus o-Tolylisocyanid (S. 788) (NEF, *A.* **270**, 313). — Stechend riechendes Öl. Kp: 214—215° (N.). Unlöslich in Wasser (L.). — Zersetzt sich heftig mit Alkohol, Eisessig, Kalilauge; mit alkoh. Kali entstehen N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801) und o-Tolyl-urethan (S. 800), mit Natriumäthylat nur die letztere Verbindung (L.). Liefert mit Toluidin glatt salzsaures N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin (N.).

O-Methyl-N.N'-di-o-tolyl-isoharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Kohlensäure-bis-o-tolylimid (S. 813) mit absol. Methylalkohol auf 180—190° (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 140). Durch Einw. von Natriummethylat auf Kohlensäure-bis-o-tolylimid in absol. Methylalkohol in der Kälte (D., *Am. Soc.* **21**, 140). — Farbloses Öl; eine Probe erstarrte nach mehrmonatigem Stehen zu Nadeln vom Schmelzpunkt 48,5°; Kp_{11}: 199°; Kp_{18}: 206°; Kp_{22}: 218°; Kp_{32}: 225°; n_D: 1,592 (bei Zimmertemperatur); löslich in organischen Lösungsmitteln (D., *Am. Soc.* **21**, 141). — Verbindet sich in eiskalter Benzol-Lösung mit trocknem Chlorwasserstoff unter Bildung des salzsauren Salzes (s. u.), beim Stehen mit verdünnter wäßriger Salzsäure wird N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff gebildet (D., *Am. Soc.* **21**, 141, 166). Beim Erhitzen mit $5^0/_0$iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 100—110° erfolgt Verseifung zu N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff und Methylalkohol (D., *Am. Soc.* **21**, 171). Beim Erhitzen mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 170° entstehen N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff und o-Tolylsenföl (D., *Am. Soc.* **21**, 180). Geht beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 200° teilweise in N.N'-Di-o-tolyl-guanidin (S. 803) über (D., *Am. Soc.* **21**, 173). Wird durch Kochen mit starkem alkoholischem Kali oder $10^0/_0$iger Natronlauge nicht verändert; beim Erhitzen mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali im geschlossenen Rohr auf 160° erfolgt Zersetzung in CO_2, Methylalkohol und o-Toluidin (D., *Am. Soc.* **21**, 175). — $C_{16}H_{18}ON_2 + HCl$. Krystalle. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Wird durch Feuchtigkeit in Methylchlorid und N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff zersetzt (D., *Am. Soc.* **21**, 141). — $2C_{16}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 155° (Zers.) (D., *Am. Soc.* **21**, 143).

O-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-isoharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Kohlensäure-bis-o-tolylimid (S. 813) mit absol. Äthylalkohol auf 180—190° und Destillation (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 143). — Flüssig. Kp_{24}: 215,5°. Wird bei —5° nicht fest. n_D: 1,606. — Bei der Einw. von HCl bei 80° entsteht N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff. Gibt mit Eisessig N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff und Äthylacetat (D., *Am. Soc.* **21**, 170).

O-Propyl-N.N'-di-o-tolyl-isoharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 144). — Öl. Kp_{14}: 212—214°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

O-Isobutyl-N.N'-di-o-tolyl-isoharnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 145). — Öl. Kp_{18}: 218°.

O-Isoamyl-N.N'-di-o-tolyl-isoharnstoff $C_{20}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot C_5H_{11})\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Eine Lösung von Kohlensäure-bis-o-tolylimid (s. u.) in Isoamylalkohol wird in eine stark gekühlte Lösung von Natriumisoamylat eingetragen (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 145). — Öl. Kp_{10}: 206°. n_D: 1,572 (bei Zimmertemperatur). — Einw. von Essigsäureanhydrid: D., *Am. Soc.* **22**, 193.

Kohlensäure-phenylimid-o-tolylimid, Phenyl-o-tolyl-carbodiimid $C_{14}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von HgO in ein warmes Gemisch aus N-Phenyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff (S. 806) und Benzol (HUHN, *B.* **19**, 2410). — Syrup, der allmählich zu einer glasartigen Masse erstarrt. Erweicht bei 68° und wird bei 71° flüssig. Siedet zwischen 320—325°; die flüssige Form ist leicht löslich in Benzol, die glasige nur wenig; beide sind wenig löslich in Äther (H.). — Beim Erwärmen mit verd. Alkohol entsteht N-Phenyl-N'-o-tolyl-harnstoff (S. 801) (H.).

Kohlensäure-bis-o-tolylimid, Di-o-tolyl-carbodiimid $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Entschwefelung von N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (S. 807) mit HgO in siedendem Benzol (DAINS, *Am. Soc.* **21**, 139). Beim Erhitzen des S-Methyl- oder S-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoffs (S. 814) (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1317). — Schwachgelbliches Öl. Siedet oberhalb 300° (W., B.). Kp_{15}: 200°; Kp_{23}: 213°; Kp_{34}: 223° (D.). Leicht löslich in Benzol (W., B.). n_D: 1,624 (bei Zimmertemperatur) (D.). — Polymerisiert sich leicht zu einer festen, weißen Masse (D.). Liefert mit verd. Salzsäure N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (W., B.). Gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 180—190° oder bei der Einw. von methylalkoholischer Natriummethylatlösung unter Kühlung O-Methyl-N.N'-di-o-tolyl-isoharnstoff (D., *Am. Soc.* **21**, 140). Gibt mit o-Toluidin N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin (MARCKWALD, *A.* **286**, 364). — $C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl$. *B.* Beim Durchleiten von trocknem HCl durch sehr reines Kohlensäure-bis-o-tolylimid in Benzin (D., *Am. Soc.* **21**, 154). Harte, weiße Krystalle. F: 235—237° (Zers.); unlöslich in Benzol und Ligroin, löslich in Chloroform; wird durch Feuchtigkeit in N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff und Salzsäure zersetzt (D.). — $2C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. *B.* Aus äther. Lösung von Kohlensäure-bis-o-tolylimid und H_2PtCl_6 (D., *Am. Soc.* **21**, 154). Gelb. Beginnt bei 146—148° (unter Zersetzung) zu schmelzen und ist bei 155° geschmolzen.

N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin $C_{22}H_{23}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von N-Phenyl-N'.N''-di-o-tolyl-guanidin s. S. 803 (MARCKWALD, *A.* **286**, 362, 364). N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin entsteht ferner aus N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801) beim Erhitzen mit o-Toluidin und PCl_3 (GIRARD, *B.* **8**, 445) oder auch beim Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (S. 807) mit o-Toluidin (GIR.) oder mit o-Toluidin, Alkohol und PbO (GIR.; BERGER, *B.* **12**, 1857). Wurde auch aus Kohlensäure-bis-o-tolylimid (s. o.) und o-Toluidin erhalten (M., *A.* **286**, 364). — Blättchen oder Prismen (aus heißem Alkohol). F: 130—131° (BER.; M.). Unlöslich in Wasser (GIR.), leicht löslich in heißem Alkohol (M.). — Zerfällt mit CS_2 bei 180° in N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff und o-Tolylsenföl (s. u.) (GIR.). — $C_{22}H_{23}N_3 + HCl$. Kryställchen. Schmilzt oberhalb 250°; ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in verd. Salzsäure (M.). — $C_{22}H_{23}N_3 + HNO_3$. Kryställchen. F: 204° (Zers.); leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in heißem Wasser und kaltem Alkohol (M.). — $2C_{22}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Alkohol) (BER.). F: 218° (M.).

Anilin-N.N-dicarbonsäure-bis-[N.N'-di-o-tolyl-amidin], Phenyl-tetra-o-tolyl-biguanid $C_{36}H_{35}N_5 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)]_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Kohlensäure-bis-o-tolylimid (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Anilin (MARCKWALD, *A.* **286**, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol und Ligroin. — $2C_{36}H_{35}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

o-Tolylisothiocyanat, o-Tolylsenföl $C_8H_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CS$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (S. 807) mit rauchender Salzsäure (GIRARD, *B.* **8**, 445; vgl. v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] **75**, 205). Durch Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff mit zwei bis drei Teilen Phosphorsäurelösung von 63% P_2O_5 (HOFMANN, *B.* **15**, 986; MAINZER, *B.* **16**, 2017; vgl. v. WA., GR.). Bei 5 Minuten langem Kochen von 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* **59**, 402; v. WA., GR.). — Stechend riechende farblose Flüssigkeit. Ist leicht flüchtig mit Wasserdampf; Kp: 239° (GIR.). — Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von o-Tolylsenföl in Chloroform wird Kohlensäure-dichlorid-o-tolylimid (S. 812) gebildet (LACHMANN, *B.* **12**, 1349). Zur Einw. von o-Tolylsenföl auf Benzaldoxim vgl.: PAWLEWSKI, *B.* **37**, 159; v. WA., STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 228 Anm. 1. o-Tolylsenföl gibt mit Anthranilsäure 4-Oxo-2-thion-3-o-tolyl-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (PAW., *B.* **39**, 1735).

Monothiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-o-tolylimid $C_{11}H_{15}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylesters (S. 805) mit CH_3I in Äther im Druckrohr bei 100° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* **207**, 162). — Öl. Siedet nicht ganz ohne Zersetzung oberhalb 250°.

Monothiokohlensäure-diäthylester-o-tolylimid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. Bildung und Eigenschaften wie bei der vorhergehenden Verbindung (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* **207**, 162).

S-Methyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff und Methyljodid auf dem Wasserbade erhält man das jodwasserstoffsaure Salz; man zerlegt es mit Na_2CO_3 (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1316). — Nadeln. F: 60°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter *B*ildung von Kohlensäure-bis-o-tolylimid und Methylmercaptan. *B*eim Erhitzen mit CS_2 auf 160° entsteht o-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester (S. 811). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Druckrohr auf 130—140° entsteht o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-methylester (S. 805).

S-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln. F: 51° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1316).

N.N'-Di-o-tolyl-S-acetyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz (s. u.) entsteht aus N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff und Acetylchlorid beim Mischen (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 138). — $C_{17}H_{18}ON_2S + HCl$. F: 135—136° (Zers.).

o-Toluidin-N-carbonsäuremethylester-N-thiocarbonsäureamid, N-o-Tolyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff, b-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-methylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des N-o-Tolyl-S-carbomethoxy-isothioharnstoffs (S. 810) beim Kochen mit Wasser (DIXON, *Soc.* **63**, 564; D., TAYLOR, *Soc.* **91**, 912). — Prismen. F: 175° bis 176° (korr.); schwer löslich in Wasser (D.).

o-Toluidin-N-carbonsäureäthylester-N-thiocarbonsäureamid, N-o-Tolyl-N-carbäthoxy-thioharnstoff, b-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-äthylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man neutralisiert das Additionsprodukt aus o-Tolyl-thioharnstoff und Chlorameisensäureäthylester mit Alkalilauge und läßt das sich abscheidende Öl fest werden (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 919). — Prismen (aus Alkohol). F: 149—150°. Unlöslich in Wasser. — Wird durch warme konz. Alkalilauge zersetzt.

o-Toluidin-N-carbonsäurephenylester-N-thiocarbonsäureamid, b-[o-Tolyl]-monothioallophansäure-phenylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392) $C_{15}H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO_2\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Neutralisieren der alkoh. Lösung des salzsauren Salzes des N-o-Tolyl-isothioharnstoff-S-carbonsäurephenylesters (S. 810) mit $CaCO_3$ (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 922). — Prismen. F: 119—120°. Wird durch Alkali unter Bildung von o-Tolylsenföl und Phenol gespalten.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und Glykolsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

o-Toluidinoessigsäure, N-o-Tolyl-glycin $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Toluidin, Chloressigsäure und Wasser (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **60**, 80; STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 491). Man bringt 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure in äther. Lösung zusammen, verdunstet den Äther und kocht den Rückstand 15—20 Minuten mit Wasser (STAATS, *B.* **13**, 137; EHRLICH, *B.* **16**, 204). Man schmilzt 100 g o-Toluidin mit 100 g Chloressigsäure und 120 g wasserhaltigem Natriumacetat auf dem Wasserbade zusammen, fügt 120 g Wasser hinzu und erwärmt, bis die obere Schicht sich nicht mehr vermehrt (*B*ISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **22**, 1787). Bei der Einw. von Eisen und Monochloressigsäure auf o-Nitro-toluol in der Wärme (Höchster Farbw., D. R. P. 175797; *C.* **1906** II, 1700). Vgl. ferner die *B*ildung des o-Toluidinoessigsäure-nitrils (S. 815). — *Darst.* Man kocht 57,5 g o-Toluidin mit 25 g Chloressigsäure und 800 ccm Wasser drei Stunden am Rückfluß (STEPPES). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (STAATS; E.; STE.), 160° (HEN.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser (STE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,9\times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 640). — Reduziert in der Wärme Silberlösung unter Spiegelbildung (STAATS). Erhitzt man o-Toluidinoessigsäure im Wasserstoffstrom erst auf 150° und dann, sobald kein Wasser mehr abgespalten wird, auf 220°,

so entsteht unter abermaliger Abspaltung von Wasser 2.5-Dioxo-1.4-di-o-tolyl-piperazin (Syst. No. 3587) (Bi., Na.). Bei raschem Erhitzen von o-Toluidinoessigsäure auf 200—210° entstehen Methyl-o-toluidin und N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (S. 801) (Abenius, Widman, *J. pr.* [2] **38**, 303; vgl. Bi., Na.). o-Toluidinoessigsäure erleidet beim Kochen mit Wasser wie auch mit organischen Solvenzien partielle Abspaltung von CO_2 (Hen.). Bei der Destillation des Calciumsalzes entsteht o-Toluidin (Hen.). — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaugrüne Nadeln (Cosack, *B.* **13**, 1091). — $Ca(C_9H_{10}O_2N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (Mauthner, Suida, *M.* **11**, 377). Sehr leicht löslich in Alkohol; läßt sich bei 100° ohne Zersetzung entwässern (Hen.).

o-Toluidinoessigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 175 g o-Toluidin mit 100 g Chloressigester auf dem Wasserbade (Bischoff, Hausdörfer, B. **25**, 2275; vgl. Ehrlich, *B.* **18**, 204). Beim Sättigen eines Breies aus N-o-Tolyl-glycin und Alkohol mit Chlorwasserstoff (Hentschel, *J. pr.* [2] **80**, 82). — Durchsichtige Krystalle. F: 26° (He.). Kp_{746}: 281° (Bi., Hau.); Kp: 280° (He.). D^{20}: 1,058 (Bi., Hau.). — Wird aus salzsaurer Lösung nicht durch Wasser, wohl aber durch Ammoniak gefällt (He.).

o-Toluidinoessigsäure-amid, o-Toluidinoacetamid $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. B. Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) mit kalter konz. Schwefelsäure (Steppes, *J. pr.* [2] **62**, 493). — Nädelchen (aus Wasser). F: 140°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

o-Toluidinoacetyl-carbamidsäure-äthylester, [N-o-Tolyl-glycyl]-urethan $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurze Einw. von o-Toluidin auf Chloracetyl-urethan (Bd. III, S. 26) unter Zusatz von etwas Alkohol (Frerichs, Beckurts, *Ar.* **237**, 340). — Nadeln. Schmilzt gegen 120° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht löslich in Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren.

[N-o-Tolyl-glycyl]-harnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. B. Durch Einw. von o-Toluidin auf Chloracetyl-harnstoff (F., B., *Ar.* **237**, 333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196°.

N-Phenyl-N'-[N-o-tolyl-glycyl]-harnstoff $C_{16}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Toluidin und N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff (S. 356) (F., B., *Ar.* **237**, 335). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°.

o-Toluidinoessigsäure-nitril, o-Toluidinoacetonitril, Cyanmethyl-o-toluidin $C_9H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man übergießt o-Toluidin mit absol. Blausäure und läßt unter Eiskühlung $40^0/_0$iges Formaldehyd zutropfen (Steppes, *J. pr.* [2] **62**, 492). Man behandelt die aus o-Toluidin und Formaldehydnatriumdisulfit erhältliche Lösung des Salzes $NaC_8H_{10}O_3NS$ (S. 788) bei 50—65° mit KCN (Bucherer, Schwalbe, B. **39**, 2801). — Öl. — Hydrochlorid. Blätter. Gibt an der Luft Salzsäure ab; zerfällt mit Wasser wieder in HCl und das Nitril (Bu., Sch.).

[Äthyl-o-toluidino]-essigsäure, N-Äthyl-N-o-tolyl-glycin $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyl-o-Toluidin mit Chloressigsäure auf 100—120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 61712; *Frdl.* **3**, 277). — Krystalle (aus Benzol). F: 63—64°.

[Formyl-o-toluidino]-essigsäure, N-o-Tolyl-N-formyl-glycin $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CHO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von N-o-Tolyl-glycin mit wasserfreier Ameisensäure (Vorländer, Mumme, de Mouilpied, B. **34**, 1648). Man neutralisiert die wäßrige Lösung von o-Tolyliminodiessigsäure (S. 816) mit Soda und versetzt portionsweise mit gepulvertem Kaliumpermanganat (V., M., *B.* **34**, 1647). — Säulen (aus Wasser). F: 113—115°.

[Acetyl-o-toluidino]-essigsäure, N-o-Tolyl-N-acetyl-glycin, N-o-Tolyl-acetursäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Aus 5 g N-o-Tolyl-glycin und 4 g Essigsäureanhydrid bei 180° (Bischoff, Hausdörfer, *B.* **25**, 2276). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 210—212° (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,19\times 10^{-4}$ (Walden, *Ph. Ch.* **10**, 641). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in kaltem Äther, in CS_2, Ligroin und Benzol (B., H.).

[Chloracetyl-o-toluidino]-essigsäure, N-o-Tolyl-N-chloracetyl-glycin $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N-o-Tolyl-glycin und 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid in äther. Lösung (Abenius, Widman, *J. pr.* [2] **38**, 304). — Vierseitige Tafeln (aus Benzol). F: 116—117°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und warmem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit o-Toluidin auf 160° 2.5-Dioxo-1.4-di-o-tolyl-piperazin (Syst. No. 3587).

[Bromacetyl-o-toluidino]-essigsäure, N-o-Tolyl-N-bromacetyl-glycin $C_{11}H_{12}O_3NBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-o-Tolyl-glycin und Bromacetylbromid (Ab., W., *J. pr.* [2] **38**, 305). — Vierseitige Tafeln (aus Wasser). F: 124°. Schwer löslich in heißem Wasser.

o-Toluidin-N.N-diessigsäure, o-Tolyliminodiessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N-o-Tolyl-glycin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und $1^1/_2$ Mol.-Gew. entwässerter Soda und wenig Wasser auf 135—140° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1994). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung bei 158—162° (BI., H., *B.* **23**, 1994). Schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, leichter in Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Ligroin (BI., H., *B.* **23**, 1994). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1 \times 10^{-3}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 644). — Das Ammoniumsalz liefert beim 4—5-stdg. Erhitzen auf 165° 4-o-Tolyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (BI., H., *B.* **25**, 2279). o-Toluidin-N.N-diessigsäure liefert, in wäßr. Lösung mit Soda neutralisiert, mit Kaliumpermanganat [Formyl-o-toluidino]-essigsäure (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **34**, 1647). o-Toluidin-N.N-diessigsäure zerfällt durch salpetrige Säure in N-Nitroso-N-o-tolyl-glycin, CO_2 und Formaldehyd (Vo., v. SCHILLING, *B.* **34**, 1649; D. R. P. 127577; *C.* **1902** I, 338). — $(NH_4)_2C_{11}H_{11}O_4N + C_2H_5 \cdot OH$. Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol (BI., H., *B.* **25**, 2278).

Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin-N.N-diessigsäure mit absol. Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 440). — Nadeln. F: 59—60°; Kp_{16}: 205—207° (DE. M.). — Liefert mit Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat 1-o-Tolyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 3369 (DE M., *Soc.* **87**, 450; vgl. dazu JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33** [1911], 745).

Diamid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Man dampft eine ammoniakalische, wäßrige Lösung von o-Toluidin-N.N-diessigsäure ein und versetzt dann mit konz. Ammoniak (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2279). Beim mehrtägigen Stehen einer mit konz. Ammoniak versetzten alkoh. Lösung des o-Toluidin-N.N-diessigsäure-diäthylesters (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 446). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 160—161° (DE M.), 163—164° (B., H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Äther, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroin (B., H.).

Glykolsäure-o-toluidid $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Lösen von 15 g Polyglykolid $(C_2H_2O_2)_x$ (Syst. No. 2759) in 28 g heißem o-Toluidin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 59). Bei 2—3-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Glykolsäure (Bd. III, S. 228) mit 1 Mol.-Gew. o-Toluidin (B., W.). — Nadeln (aus Wasser). F: 67°. Schwer löslich in Äther, CS_2 und Ligroin.

4-tert.-Butyl-phenoxyessigsäure-o-toluidid $C_{19}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus [4-tert.-Butyl-phenoxy]-essigsäure (Bd. VI, S. 524) und o-Toluidin (BRADLEY, KNIFFEN, *Am.* **19**, 75). — Tafeln (aus Ligroin). F: 91°.

2-Oxy-phenoxyessigsäure-o-toluidid, Brenzcatechin-O-essigsäure-o-toluidid $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Versetzen einer äther. Lösung von Brenzcatechin-O-essigsäure mit einer äther. o-Toluidinlösung und andauerndes Erhitzen der ausgeschiedenen Krystalle (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 360). Beim Zusammenbringen der äther. Lösungen von o-Toluidin und Brenzcatechin-O-essigsäure-lacton $C_6H_4<\begin{smallmatrix}O \cdot CH_2\\ O \cdot CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2742) (L.). — Nädelchen (aus Benzol). F: 105°. Kp: 220°.

Phosphorsäure-bis-[(o-toluidinoformyl)-methyl-ester] $C_{18}H_{21}O_6N_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)_2PO \cdot OH$. *B.* Man übergießt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-o-toluidid und 2 Mol.-Gew. PCl_5 mit Chloroform und schüttelt unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bis zur Lösung; dann wäscht man die Lösung mit Wasser und verdunstet die chloroformische Lösung (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 61). — Amorphes Pulver (aus Chloroform). F: 168—170°. Unlöslich in Benzol, Ligroin und CS_2, schwer löslich in Äther, Alkohol und Aceton, löslich in verd. Kalilauge.

Phosphoryl-tris-[glykolsäure-o-toluidid] $C_{27}H_{30}O_7N_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)_3PO$. *B.* Man übergießt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-o-toluidid und 2 Mol.-Gew. PCl_5 sofort mit Chloroform und läßt 12 Stdn. stehen; dann behandelt man die ausgeschiedene Masse mit Alkohol und Wasser (B., W., *A.* **279**, 61). — Prismen (aus Alkohol). F: 143°.

Mercaptoessigsäure-o-toluidid, Thioglykolsäure-o-toluidid $C_9H_{11}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Beim Auflösen von [Carbaminyl-thioglykolsäure]-o-toluidid in heißem $10^0/_0$igem Ammoniak (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 39). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Methylmercaptoessigsäure-o-toluidid, S-Methyl-thioglykolsäure-o-toluidid $C_{10}H_{13}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Methyljodid in alkalischer alkoholischer Lösung (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 39). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 65—66°.

Äthylmercaptoessigsäure-o-toluidid, S-Äthyl-thioglykolsäure-o-toluidid $C_{11}H_{15}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Äthyljodid in alkalischer alkoholischer Lösung (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 40). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60—61°.

Propylmercaptoessigsäure-o-toluidid, S-Propyl-thioglykolsäure-o-toluidid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und n-Propylbromid in alkalischer alkoholischer Lösung (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 40). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57—58°.

Isopropylmercaptoessigsäure-o-toluidid, S-Isopropyl-thioglykolsäure-o-toluidid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Isopropylbromid in alkalischer alkoholischer Lösung (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61—62°.

Phenylsulfonessigsäure-o-toluidid $C_{15}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure-o-toluidid und benzolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 6) in Alkohol auf dem Wasserbade (GROTHE, *Ar.* **238**, 593). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin.

p-Tolylsulfonessigsäure-o-toluidid $C_{16}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäure-o-toluidid und p-toluolsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf dem Wasserbade (GR., *Ar.* **238**, 594). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

Benzylmercaptoessigsäure-o-toluidid, S-Benzyl-thioglykolsäure-o-toluidid $C_{16}H_{17}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Benzylchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74—75°.

S.S'-Äthylen-bis-[thioglykolsäure-o-toluidid] $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Äthylenbromid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 40). — Krystalle (aus Eisessig). F: 184° bis 185°.

S.S'-Isopropyliden-bis-[thioglykolsäure-o-toluidid] $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C(CH_3)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Thioglykolsäure-o-toluidid in überschüssigem Aceton (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 40). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161°.

Benzoylmercaptoessigsäure-o-toluidid, Benzoylthioglykolsäure-o-toluidid $C_{16}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-o-toluidid und Thiobenzoesäure (Bd. IX, S. 419) in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 148). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 141—142°.

[Carbomethoxy-mercaptoessigsäure]-o-toluidid, [Carbomethoxy-thioglykolsäure]-o-toluidid $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) in alkoholisch-alkalischer Lösung (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90—91°.

[Carbäthoxy-mercaptoessigsäure]-o-toluidid, [Carbäthoxy-thioglykolsäure]-o-toluidid $C_{12}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kali (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78—79°.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-o-toluidid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-o-toluidid $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Chloressigsäure, o-Toluidin und Rhodankalium in wäßr. Lösung (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 38). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser.

Rhodanessigsäure-o-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-o-toluidid und Rhodankalium in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (GROTHE, *Ar.* **238**, 611; BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 180). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103° (GR.); der Schmelzpunkt steigt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder nach 2-stdg. Erhitzen mit Äther auf ca. 109° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 147). Wenig löslich in Wasser, löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln (GR.). — Lagert sich bei 1/2-stdg. Erhitzen auf 110° unter teilweiser Zersetzung in labiles o-Tolylpseudothiohydantoin

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle {CO - CH_2 \atop C(:NH) \cdot S} $ (Syst. No. 4298) um; bei längerem Erhitzen auf 100° oder

5 Minuten langem Kochen in Toluol bildet sich neben Zersetzungsprodukten das stabile

o-Tolylpseudothiohydantoin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C<\begin{smallmatrix}NH \cdot CO \\ S - CH_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298) (W., J.). Gibt beim Lösen in kaltem Alkali o-Tolyl-cyanamid (S. 803) (W., J.). Liefert beim 1-stdg. Kochen mit Thioessigsäure in Benzol [Acetaminothioformyl-mercaptoessigsäure]-o-toluidid (s. u.); Thiobenzoesäure liefert unter den gleichen Bedingungen Benzoylmercaptoessigsäure-o-toluidid (S. 817) (W., J.).

[Acetaminothioformyl-mercaptoessigsäure]-o-toluidid, [Acetylthiocarbaminyl-thioglykolsäure]-o-toluidid $C_{12}H_{14}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen von Rhodanessigsäure-o-toluidid und Thioessigsäure in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 147). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 200° zu einer tiefbraunen Flüssigkeit unter Zersetzung.

Thiodiglykolsäure-mono-o-toluidid $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Thioglykolsäure-o-toluidid in alkoh. Kali mit Chloressigsäure auf dem Wasserbade (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 41). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125—126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Thiodiglykolsäure-methylester-o-toluidid $C_{12}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chloressigsäuremethylester in alkoholisch-alkalischer Lösung (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 42). — Zähes, gelbliches Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Thiodiglykolsäure-äthylester-o-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chloressigsäureäthylester in alkoholisch-alkalischer Lösung (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 42). — Zähes gelbliches Öl.

Thiodiglykolsäure-amid-o-toluidid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chloracetamid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BECK., F., BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 42). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150—151°.

Thiodiglykolsäure-di-o-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus Chloressigsäure-o-toluidid und KSH in alkoh. Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 601). Aus Thioglykolsäure-o-toluidid und Chloressigsäure-o-toluidid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 43). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 190° (GR.).

Sulfondiessigsäure-di-o-toluidid $C_{18}H_{20}O_4N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thiodiglykolsäure-di-o-toluidid mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 605). — Säulen (aus verd. Eisessig). F: 225—226°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

Dithiodiglykolsäure-di-o-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus einer mit Salzsäure angesäuerten alkoh. Lösung von Thioglykolsäure-o-toluidid durch überschüssige $FeCl_3$-Lösung (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°.

Selencyanessigsäure-o-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-o-toluidid und Selencyannatrium in alkoh. Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 204). — Fast farblose Nadeln. F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther.

Diselendiglykolsäure-di-o-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se-]_2$. *B.* Durch Erwärmen einer konz. Eisessiglösung des Selencyanessigsäure-o-toluidids mit rauchender Salzsäure und Umkrystallisieren des sich zunächst bildenden (nicht rein erhaltenen) Aminoformylselenglykolsäure-o-toluidids aus Alkohol (FRERICHS, *Ar.* **241**, 204). — Farblose Nadeln. F: 174—175°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Äther, leicht in heißem Alkohol.

N-o-Tolyl-N-glykoloyl-glycin $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von N-o-Tolyl-N-chloracetyl-glycin mit Soda (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 502). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Benzol. — Geht bei 160° in die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 4298) über. — $KC_{11}H_{12}O_4N + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Alkohol. — $AgC_{11}H_{12}O_4N$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{12}O_4N)_2 + 7H_2O$. Tafeln oder Prismen.

[N-o-Tolyl-N-glykoloyl-glycin]-amid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 4298) in Akohol beim Einleiten von Ammoniak (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 504). — Tafeln (aus Alkohol). F: 152°.

α-o-Toluidino-propionsäure, N-o-Tolyl-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Toluidin und α-Brom-propionsäure bei 100° (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 499). Beim Behandeln von α-o-Toluidino-propionsäure-amid mit HCl (TIEMANN, STEPHAN, *B.* **15**, 2039). Beim Kochen von α-o-Toluidino-isobernsteinsäure-äthylester-amid (S. 822) mit Kalilauge (GERSON, *B.* **19**, 2967). — Nadeln. F: 116° (G.), 118° (STEPPES). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}9\times10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 648). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G.), Benzol, Chloroform, Eisessig, heißem Wasser, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin; die ammoniakalische Lösung reduziert Silberlösung in der Wärme unter Spiegelbildung (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2304).

α-o-Toluidino-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 5 Teilen o-Toluidin mit 2 Teilen α-Brom-propionsäureäthylester (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2304). — Öl. Kp_{730}: 277—278°. D^{20}: 1,047.

α-o-Toluidino-propionsäure-amid $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von α-o-Toluidino-propionsäure-nitril mit konz. Schwefelsäure in der Kälte (TIEMANN, STEPHAN, *B.* **15**, 2038). — Nadeln. F: 125°.

α-o-Toluidino-propionsäure-ureid, [N-o-Tolyl-alanyl]-harnstoff $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von 3 g α-Brompropionylharnstoff, 3 g o-Toluidin und 30 ccm Alkohol am Rückflußkühler (FRERICHS, HOLLMANN, *Ar.* **243**, 693). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

α-o-Toluidino-propionsäure-nitril, [α-Cyan-äthyl]-o-toluidin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus o-Toluidin durch Blausäure und Acetaldehyd in Äther, neben einem in derben Nadeln krystallisierenden Produkt vom Schmelzpunkt 96° (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 500). Beim Erhitzen von Acetaldehydcyanhydrin in wäßr. Lösung mit o-Toluidin (TIEMANN, STEPHAN, *B.* **15**, 2038). — Nädelchen (aus Äther). F: 72—73° (T., STEPHAN), 81°; sehr leicht löslich in Äther, löslich in 20%iger Salzsäure (STEPPES).

α-[Acetyl-o-toluidino]-propionsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α-o-Toluidino-propionsäure-äthylester mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid zunächst 2 Stunden auf 160° und dann nach dem Abdestillieren der Essigsäure nochmals die gleiche Zeit auf 180° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2305). — Blättchen (aus Alkohol). F: 177° (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}04\times10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 648). Schwer löslich in kaltem Äther, CS_2, Ligroin und Benzol (B., H.).

Milchsäure-o-toluidid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 200 g Milchsäure mit 236,6 g o-Toluidin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 82; vgl. LEIPEN, *M.* **9**, 49). Beim Erhitzen des Lactids (Syst. No. 2759) mit o-Toluidin (B., W.). — Nadeln (aus Ligroin oder Äther). F: 72° (L.), 75—76° (B., W.). $Kp_{44,4}$: 254° (B., W.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol (B., W.). — Läßt man auf 5 g Milchsäure-o-toluidid, in 44 g Phosphoroxychlorid gelöst, 5,9 g PCl_5 einwirken, so erhält man nach 18-stdg. Stehen in der Kälte ein Reaktionsprodukt, das nach dem Auswaschen mit Ligroin und dem Kochen mit Wasser als Hauptprodukt Phosphoryl-tris-[milchsäure-o-toluidid] liefert (B., W.). Durch 3-stdg. Erhitzen von 5 g Milchsäure-o-toluidid mit 11,7 g PCl_5 unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade und Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser wird Brenztraubensäure-o-toluidid gebildet (B., W.). Erwärmt man 60 g Milchsäure-o-toluidid mit 140 g PCl_5 in 100 g Benzol bis zur völligen Lösung von PCl_5 und destilliert darauf bei 140—160° unter 40—60 mm Druck, so erhält man ein Öl, das bei der Zersetzung mit Wasser α-Chlor-propionsäure-o-toluidid liefert (B., W.).

α-Phenoxy-propionsäure-o-toluidid $C_{16}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5 g α-Brom-propionsäure-o-toluidid und 2,4 g Natriumphenolat in siedendem Benzol, neben Phenol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1844). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—90°. Kp_{24}: 220—230°.

Phosphoryl-tris-[milchsäure-o-toluidid] $C_{30}H_{36}O_7N_3P = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O]_3PO$. *B.* Man löst 5 g Milchsäure-o-toluidid in 44 g Phosphoroxychlorid und läßt hierauf 5,9 g PCl_5 einwirken; das nach 18-stdg. Stehen in der Kälte erhaltene Reaktionsprodukt wäscht man mit Ligroin und kocht es dann mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 88). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 177°. Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, Ligroin und kaltem Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Äther und CS_2.

α-o-Toluidino-buttersäure $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen ihres Äthylesters mit Kalilauge im Dampfstrom (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2318). — Prismen (aus Ligroin). F: 84° (B., M.). Schwer löslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2, Eisessig, Benzol und in Ligroin (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}3\times10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 654).

α-o-Toluidino-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von o-Toluidin und α-Brom-buttersäure-äthylester auf dem Wasserbade (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2317). — Flüssig. Kp: 278°. D^{20}: 1,019.

α-[Acetyl-o-toluidino]-buttersäure $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid oder Essigsäurechlorid auf α-o-Toluidino-buttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2318). — Undeutliche Krystalle (aus absol. Äther). F: 114—116° (B., M.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, schwer in Äther, Benzol und kaltem CS_2, unlöslich in Ligroin (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,2 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 654).

α-Oxy-buttersäure-o-toluidid $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Oxy-buttersäure mit o-Toluidin auf 180° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 105). — Blättchen (aus Äther). F: 57°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

α-Phenoxy-buttersäure-o-toluidid $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-o-toluidid und Natriumphenolat in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1844). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102°.

α oder β-o-Toluidino-isobuttersäure $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit Kali (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2336). — Tafeln (aus Äther). F: 112° (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,0 \times 10^{-6}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 658). — Bei der Destillation entstehen o-Toluidin und eine Verbindung $C_{15}H_{19}O_3N$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{19}O_2N$. *B.* Bei der Destillation der α oder β-o-Toluidino-isobuttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2337). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95° (B., M.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 663. Schwer löslich in kalter Kalilauge (B., M.).

α oder β-o-Toluidino-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht (neben einem öligen Isomeren?) beim Erhitzen von α-Brom-isobuttersäureester mit o-Toluidin im Wasserbade (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2334). — Prismen (aus Äther). Asymmetrisch (Doss, *B.* **25**, 2335; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 393). F: 57; Kp_{759}: 272,8° (B., M.).

α oder β-o-Toluidino-isobuttersäure-amid $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Frage der Konstitution vgl. MULDER, *R.* **26**, 181. — *B.* Beim Verseifen von α-o-Toluidino-isobuttersäure-nitril (s. u.) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 995). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 131—132°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger löslich in Ligroin.

α-o-Toluidino-isobuttersäure-nitril, [α-Cyan-isopropyl]-o-toluidin $C_{11}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. MULDER, *R.* **26**, 181. — *B.* Aus salzsaurem o-Toluidin, Cyankalium und Aceton in Ligroin (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 994). Aus o-Toluidin und Acetoncyanhydrin in Äther (B., G.). — Nadeln (aus absol. Alkohol durch Wasser). Ist sehr zersetzlich. F: 78—79°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin; löslich in verd. Salzsäure, wird aber sehr leicht dabei verändert.

α oder β-[Acetyl-o-toluidino]-isobuttersäure $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der α oder β-o-Toluidino-isobuttersäure und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2337). — Warzen (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 219° (B., M.). 1 Teil löst sich bei 25° in 2040 Teilen Wasser (W.). Leicht löslich in heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in CS_2 und Benzol (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 659).

α-Oxy-isobuttersäure-o-toluidid $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 88° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 115). — Wird durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in α-Chlor-isobuttersäure-o-toluidid und Phosphoryl-tris-[α-oxy-isobuttersäure-o-toluidid] übergeführt.

α-Äthoxy-isobuttersäure-o-toluidid $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* Neben Isobuttersäure-o-toluidid aus α-Brom-isobuttersäure-o-toluidid und alkoh. Kali (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2928). — Spieße. F: 57°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Äther, $CHCl_3$ und Aceton.

α-Phenoxy-isobuttersäure-o-toluidid $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Phenoxy-isobuttersäure-chlorid und o-Toluidin in Benzol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1846). Aus α-Brom-isobuttersäure-o-toluidid und Natriumphenolat in Benzol, neben Phenol und wenig der isomeren β-Verbindung (S. 821) (B.). — Nadeln. F: 62°. Kp_{17}: 210—217°; Kp: 305° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verd. Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform, Benzol.

Phosphoryl-tris-[α-oxy-isobuttersäure-o-toluidid] $C_{33}H_{42}O_7N_3P = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O]_3PO$. *B.* Neben α-Chlor-isobuttersäure-o-toluidid aus 1 Mol.-Gew. α-Oxy-isobuttersäure-o-toluidid und 2 Mol.-Gew. PCl_5 in Gegenwart von Chloroform (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—196°. Leicht löslich nur in heißem Eisessig, löslich in viel heißem Chloroform und Alkohol.

β-Phenoxy-isobuttersäure-o-toluidid $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge neben der isomeren α-Verbindung (S. 820) bei Einw. von α-Brom-isobuttersäure-o-toluidid auf Natriumphenolat in Benzol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1845, 1847). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91°.

α-o-Toluidino-isovaleriansäure, N-o-Tolyl-valin $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von α-o-Toluidino-isovaleriansäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2465). — F: 101°. Liefert beim Destillieren Isobutyl-o-toluidin.

α-o-Toluidino-isovaleriansäure-äthylester $C_{14}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen von o-Toluidin und α-Brom-isovaleriansäureester auf 170—180° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2465). — Krystalle. F: 30°. Kp: 282—284°. — Gibt bei der Verseifung die entsprechende Säure.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-o-toluidid $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-o-toluidid und Phenolnatrium in Toluol (BISCHOFF, *B.* **34**, 1847). — Nadeln. F: 116—117°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther, besonders in der Wärme.

β-o-Toluidino-crotonsäure $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ bezw. ihre Derivate sind desmotrop mit β-o-Tolylimino-buttersäure bezw. ihren Derivaten, S. 823.

[2-Oxy-benzoesäure]-o-toluidid, Salicylsäure-o-toluidid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von $POCl_3$ auf ein äquimolekulares Gemisch von o-Toluidin und Salicylsäure, Lösen des Reaktionsproduktes in Natronlauge und Fällen mit CO_2 (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Beim Erhitzen entsteht 4-Methyl-acridon (Syst. No. 3187).

[2-Benzoyloxy-benzoesäure]-o-toluidid, Benzoylsalicylsäure-o-toluidid $C_{21}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylsalol (Bd. X, S. 79) und o-Toluidin (PURGOTTI, MONTI, *G.* **34 I**, 272). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 136°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, ziemlich löslich in Chloroform.

[4-Methoxy-thiobenzoesäure]-o-toluidid, Thioanissäure-o-toluidid $C_{15}H_{15}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von o-Tolylsenföl, gelöst in CS_2, mit Anisol und $AlCl_3$ (TUST, GATTERMANN, *B.* **25**, 3530). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

[4-Äthoxy-thiobenzoesäure]-o-toluidid $C_{16}H_{17}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenetol, o-Tolylsenföl und $AlCl_3$ in CS_2 (T., G., *B.* **25**, 3530). — Gelbe Nadeln. F: 106°.

α-Oxy-phenylessigsäure-o-toluidid, Mandelsäure-o-toluidid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Toluidin und Mandelsäure (Bd. X, S. 197) auf 180—190° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 125). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und $CHCl_3$.

[4-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure]-o-toluidid $C_{17}H_{19}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erwärmen von Äthyl-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352), o-Tolylsenföl und $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbade (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 585). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°.

[d-Glycerinsäure]-o-toluidid $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit dem Methylester der d-Glycerinsäure (Bd. III, S. 392) (FRANKLAND, WHARTON, ASTON, *Soc.* **79**, 271). — Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt bei 89—89,5° unter Rotfärbung. $[\alpha]_D^{20}$: —32,55° (in Methylalkohol; p = 2,4390).

dl-Glycerinsäure-o-toluidid $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt o-Toluidin und dl-Glycerinsäure-methylester (Bd. III, S. 397) 4 Stunden auf 140° und dann langsam auf 160° (F., WH., A., *Soc.* **79**, 271). — Krystalle (aus Chloroform). F: 129—129,5°.

o-Toluidinomalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brommalonsäure-diäthylester und o-Toluidin (CURTISS, *Am.* **30**, 135). — Farbloses Öl. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Äther, Alkohol, Ligroin. Löst sich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung langsam unter Spiegelbildung, entfärbt alkal. $KMnO_4$-Lösung. — $C_{14}H_{19}O_4N + HCl$. F: 87—90°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Wird durch Wasser zerlegt.

[l-Äpfelsäure]-o-toluidid, N-o-Tolyl-l-malamidsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) auf 140—150° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2043). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

[l-Äpfelsäure]-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-l-malamid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben N-o-Tolyl-äpfelsäureimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N<\begin{smallmatrix} CO \cdot CH \cdot OH \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. l-Äpfelsäure auf 140° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2044). — Krystallisiert aus Wasser mit $^1/_2 H_2O$ (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 183). Blättchen (aus Alkohol). F: 179° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467), 180,5—181,5° (B., N.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Äther, $CHCl_3$ und Ligroin (B., N.). $[\alpha]_D$: —61,8° in 5%iger Pyridinlösung (GU., BA.). $[\alpha]_D$: —65,0° in Eisessig (c = 2) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 250; MC CRAE, *Soc.* **83**, 1326).

o-Toluidino-methyl-malonsäure-äthylester-amid, α-o-Toluidino-isobernsteinsäure-äthylester-amid $C_{13}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst o-Toluidino-methyl-malonsäure-äthylester-nitril in konz. Schwefelsäure, gießt nach 24 Stunden in Wasser und neutralisiert mit Ammoniak (GERSON, *B.* **19**, 2966). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3, CO_2, Alkohol und α-o-Toluidino-propionsäure.

o-Toluidino-methyl-malonsäure-äthylester-nitril, α-o-Toluidino-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim 8-stdg. Erwärmen von α-Cyan-milchsäure-äthylester (Bd. III, S. 441) mit o-Toluidin auf 80° (GERSON, *B.* **19**, 2966). — Nädelchen. F: 93°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

Gallussäure-o-toluidid $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. — **Wismutsalz** $BiC_{14}H_{12}O_4N$. *B.* Aus dem basischen Wismutsalz der Gallussäure (Bd. X, S. 477) mit überschüssigem o-Toluidin auf dem Wasserbade (THIBAULT, *Bl.* [3] **29**, 533). Braunes, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich gegen 200° ohne zu schmelzen. D^{15}: 2,62. Unlöslich in den neutralen Lösungsmitteln; löslich in Mineralsäuren und Alkalien.

[d-Weinsäure]-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-d-tartramid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)—]_2$. *B.* Aus o-Toluidin mit d-Weinsäure bei 160° (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1357). Aus dem sauren o-Toluidin-d-tartrat und o-Toluidin bei 160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2049). — Blättchen (aus 70%igem Alkohol). F: 182—183° (BI., N.), 184—185° (FR., S.), 200° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467). Leicht löslich in Alkohol, in heißem Eisessig und Aceton, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, unlöslich in Äther (BI., N.). $[\alpha]_D^{20}$: +199° (in Pyridin; p = 3,012) (FR., S.). $[\alpha]_D^{16}$: +239° (1 g in 19 g Pyridin) (GU., BA.).

[Diacetyl-d-weinsäure]-di-o-toluidid $C_{22}H_{24}O_6N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)—]_2$. *B.* Aus [d-Weinsäure]-di-o-toluidid und Essigsäureanhydrid bei 135—140° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2050). Beim Erwärmen von [d-Weinsäure]-di-o-toluidid mit Acetylchlorid (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1366). — Schwach gelblich gefärbtes Pulver. Schmilzt bei 229° (FR., S.), bei 221—222° unter Zersetzung (BI., N.). Leicht löslich in Pyridin, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: +19,61° (in Pyridin; p = 5,237) (FR., S.).

β-o-Toluidino-propan-α.γ-bis-carbonsäureäthylester-β-carbonsäureamid, β-o-Toluidino-β-aminoformyl-glutarsäure-diäthylester, β-o-Toluidino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid $C_{17}H_{24}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CO \cdot NH_2)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kondensiert o-Toluidin mit Acetondicarbonsäurediäthylester und Blausäure, und behandelt das hierbei entstandene Produkt mit konz. Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* **38**, 3189). — F: 141—142°.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren.

Di-o-toluidino-essigsäure $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$. Die von P. J. Meyer (*B.* **16**, 925) so formulierte Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von Heller (*A.* **375**, 261) als Bis-[4-amino-3-methyl-phenyl]-essigsäure $[H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_2CH \cdot CO_2H$ (s. Syst. No. 1907) erkannt.

Di-o-toluidino-essigsäure-anilid (?) $C_{22}H_{23}ON_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin und Dichloressigsäure-anilid auf dem Wasserbade (Heller, *A.* **332**, 262). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 166,5—167,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Benzol, Essigäther, Äther, Ligroin. Zeigt mit H_2SO_4 + Dichromat blaurote Färbung.

α-o-Tolylimino-propionsäure, Brenztraubensäure-o-tolylimid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Scheidet sich zunächst aus beim Vermischen der Lösungen von o-Toluidin und Brenztraubensäure in absol. Äther (Simon, *A. ch.* [7] **9**, 476). — F: 146° (Zers.).

Brenztraubensäure-o-toluidid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 5 g Milchsäure-o-toluidid mit 11,7 g PCl_5 unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade und Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 83). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 70—71°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Geht mit Natronlauge schon in der Kälte in die dimere Verbindung (s. u.) über.

Dimeres Brenztraubensäure-o-toluidid $C_{20}H_{22}O_4N_2 =$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N\!<\!\begin{matrix}C(OH)(CH_3) \cdot CO\\CO \cdot C(OH)(CH_3)\end{matrix}\!>\!N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). Zur Konstitution vgl. Wohl, Lips, *B.* **40**, 2313. — *B.* Man erhitzt o-Tolylisocyanid 5 Minuten lang mit Acetylchlorid auf 100°, gießt dann in viel Wasser und schüttelt nach 1-stdg. Stehen mit Äther aus (Nef, *A.* **270**, 317). Beim Auflösen von Brenztraubensäure-o-toluidid in Natronlauge (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 84). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (N.). Unlöslich in Wasser und Äther (N.), schwer löslich in Benzol, Ligroin und kaltem Chloroform (B., W.), leicht in heißem Alkohol und in verd. Natronlauge (N.).

α-Chlor-α-[o-tolylimino-methoxy]-buttersäure-o-toluidid $C_{19}H_{21}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(CH_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 2-Chlor-4-oxy-3-äthyl-chinolin (Syst. No. 3114) beim Kochen des Produktes der Einw. von 3 Mol.-Gew. PCl_5 auf saures äthylmalonsaures o-Toluidin mit Sodalösung (Rügheimer, Schramm, *B.* **21**, 305). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 105—107°. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Ligroin; unlöslich in Soda. Wird durch Kochen mit Soda oder mit konz. Salzsäure nicht verändert.

β-o-Tolylimino-buttersäure bezw. β-o-Toluidino-crotonsäure $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 110—112°; D^{20}: 1,24201 (Pawlewski, *B.* **22**, 2203).

β-o-Tolylimino-buttersäure-methylester bezw. β-o-Toluidino-crotonsäure-methylester $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot (CCH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines äquimolekularen Gemisches Acetessigsäuremethylester und o-Toluidin (Conrad, Limpach, *B.* **21**, 523). — Prismen (aus Alkohol). F: 31°.

β-o-Tolylimino-buttersäure-nitril bezw. β-o-Toluidino-crotonsäure-nitril $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und o-Toluidin in verd. Essigsäure (von Meyer, *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499, 501). — Blättchen (aus Ligroin). F: 73°.

Acetessigsäure-o-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Toluidin und Acetessigester im Rohr auf 150° (Knorr, *B.* **17**, 542; vgl. dazu K., *A.* **236**, 70 Anm.; *A.* **245**, 357, 368). — Nadeln. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin (Syst. No. 3114) (K., *B.* **17**, 542; *A.* **245**, 368). Verwendung als Komponente zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 98761, 99381, 101917, 105319; *Frdl.* **5**, 609, 604, 607, 548.

β-o-Tolylimino-α-methyl-n-valeriansäure-nitril $C_{13}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von α-Propionyl-propionitril (Bd. III, S. 687) mit o-Toluidin (Bouveault, *Bl.* [3] **4**, 645). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Nicht destillierbar. — Wird von konz. Salzsäure in o-Toluidin und Propionylpropionitril zerlegt.

β-o-Tolylimino-α.α-dimethyl-n-valeriansäure-nitril $C_{14}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus α-Propionyl-isobuttersäure-nitril $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ Bd. III, S. 701) und o-Toluidin (Bouveault, *Bl.* [3] **4**, 646). — Flüssig. Kp: 266°.

α-o-Tolylimino-phenylessigsäure-nitril, o-Tolylimid des Benzoylcyanids, [2-Methyl-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{15}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Nitroso-toluol und Benzylcyanid in Alkohol in Gegenwart von Soda (SACHS, *B.* **34**, 500). Aus α-o-Toluidino-phenylessigsäure-nitril (Syst. No. 1905) durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung (S.). — Gelbe Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 84—85°.

Phenylglyoxylsäure-o-toluidid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt o-Tolylisocyanid mit Benzoylchlorid und zerlegt das gebildete Produkt mit Wasser (NEF, *A.* **270**, 318). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 108° (NEF).

α-o-Tolyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester bezw. **α-o-Toluidinomethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Krystalle (aus Ligroin). F: 71° (DAINS, *B.* **35**, 2510).

α-o-Tolyliminomethyl-acetessigsäure-o-toluidid bezw. **α-o-Toluidinomethylen-acetessigsäure-o-toluidid** $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-formamidin (S. 791) mit Acetessigester auf 150°, neben etwas α-o-Tolyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester; man trennt mit Hilfe von Alkohol, worin das Toluidid schwer löslich ist (DAINS, *B.* **35**, 2509). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172°.

α-o-Tolyliminomethyl-benzoylessigsäure-o-toluidid bezw. **α-o-Toluidinomethylen-benzoylessigsäure-o-toluidid** $C_{24}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO \cdot C_6H_5):CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-formamidin mit Benzoylessigsäure-äthylester auf 140° (RUGGEBERG, Dissertation [Freiburg i. Br. 1904], S. 16). — Nadeln (aus Eisessig). F: 187° (R.). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-o-toluidid (Syst. No. 3647) (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1155).

Di-o-toluidino-malonsäure-dimethylester $C_{19}H_{22}O_4N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Toluidin, gelöst in verd. Essigsäure, und 1 Mol.-Gew. Mesoxalsäureester bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (SCHMITT, *C. r.* **141**, 49; *A. ch.* [8] **12**, 431). — Krystalle (aus Benzin oder Aceton). Schmilzt bei 172°, beginnt aber bereits bei 120° sich zu zersetzen. Sehr wenig löslich in Äther. Löslich in HCl unter Zerfall in Ester und Amin.

Oximinomalonsäure-äthylester-o-toluidid, Oxim des Mesoxalsäure-äthylester-o-toluidids $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Malonsäure-äthylester-o-toluidid (S. 799) und Nitrosylchlorid in Chloroform bei 0° (WHITELEY, *Soc.* **83**, 40). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in KOH mit gelber Farbe, die mit $FeSO_4$ in bläulichrot übergeht.

Mesoxalsäure-di-o-toluidid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Hydrat $C_{17}H_{16}O_3N_2 + H_2O$. *B.* Man mengt o-Tolylisocyanid bei —20° mit $COCl_2$ und zerlegt das Produkt durch Wasser (NEF, *A.* **270**, 315). — Nadeln (aus heißem Wasser). Wird, im Capillarrohr rasch erhitzt, bei 100° gelb und schmilzt unter Wasserabgabe bei 127—131°. 1 l heißes Wasser löst 2 g; löslich in verd. Sodalösung. Reagiert gegen Lackmus sauer.

Oximinomalonsäure-di-o-toluidid, Oxim des Mesoxalsäure-di-o-toluidids $C_{17}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Existiert in einer gelben und in einer farblosen Form. — *B.* Aus Malonsäure-di-o-toluidid, in Chloroform suspendiert, mit Nitrosylchlorid bei 0° (WHITELEY, *Soc.* **83**, 39). — Bei der Krystallisation aus organischen Mitteln mit Ausnahme von Methylalkohol wird die gelbe Form in Nadeln vom Schmelzpunkt 111° erhalten; bei der Krystallisation aus Methylalkohol wird die weiße Form in Nadeln erhalten, die bei 75° in die gelbe Form übergehen und dann bei 111° schmelzen.

$KC_{17}H_{16}O_3N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Säuren regenerieren die gelbe Form. — Ferrosalz. Dunkelblau.

o-Tolyliminomethyl-malonsäure-mono-o-toluidid bezw. **o-Toluidinomethylen-malonsäure-mono-o-toluidid** $C_{18}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO_2H):CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des Äthylesters (S. 825) mit wäßrig-alkoholischem Kali (DAINS, *B.* **35**, 2507). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmilzt bei 161° unter CO_2-Entwicklung.

o-Tolyliminomethyl-malonsäure-äthylester-o-toluidid bezw. **o-Toluidinomethylen-malonsäure-äthylester-o-toluidid** $C_{20}H_{22}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-formamidin und Malonester im geschlossenen Rohr bei 150° (DAINS, *B.* **35**, 2507). — Krystalle (aus Alkohol und Eisessig). F: 141°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

β-o-Tolylimino-glutarsäure-diäthylester bezw. **β-o-Toluidino-glutaconsäure-diäthylester** $C_{15}H_{21}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von Aceton-ω.ω'-dicarbonsäure-diäthylester mit o-Toluidin (SCHROETER, *B.* **38**, 3189). — F: 78°.

β-Acetyl-glutarsäure-o-tolylimid $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot HC{<}{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

oder $HC{<}{}^{CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}_{CH_2 — CO — O}{>}C\cdot CH_3$ oder $HC{<}{}^{CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O}_{CH_2 — CO — O}{>}C\cdot CH_3$

B. Aus 1 Mol.-Gew. β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid (Bd. III, S. 809) und 1 Mol.-Gew. o-Toluidin bei 115° (EMERY, *A.* **295**, 118). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 138°.

β-o-Tolylimino-benzylmalonsäure-diäthylester bezw. **β-o-Toluidino-benzalmalonsäure-diäthylester** $C_{21}H_{23}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen von 2 Mol.-Gew. Natriummalonsäureester, in Gegenwart von Äther oder Ligroin, mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid (S. 796) (JUST, WERNER, *B.* **19**, 985). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Carboxy-sulfonsäuren.

Sulfoessigsäure-o-toluidid, Sulfoacet-o-toluidid $C_9H_{11}O_4NS = CH_3.C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das o-Toluidinsalz entsteht beim Kochen von Sulfoessigsäure (Bd. IV, S. 21) mit o-Toluidin (STILLICH, *J. pr.* [2] **74**, 56). — $NaC_9H_{10}O_4NS + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°. — o-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_9H_{11}O_4NS$. Schwach bläuliche Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 180°. F: 189—191°.

o-Sulfo-benzoesäure-o-toluidid $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das o-Toluidinsalz entsteht aus o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid (Syst. No. 2742) und o-Toluidin (SOHON, *Am.* **20**, 276). — $KC_{14}H_{12}O_4NS$. Nadeln. — o-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{13}O_4NS$. Nadeln.

o-Sulfamid-benzoesäure-o-toluidid $C_{14}H_{14}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Saccharin (Syst. No. 4277) oder von o-Sulfamid-benzoesäure-methylester (Bd. XI, S. 377) mit o-Toluidin (REMSEN, DOHME, *Am.* **11**, 347). — Nadeln. F: 193°.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen Oxy-, Oxo-, Carboxy-aminen.

N-o-Tolyl-äthylendiamin $C_9H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von N-[β-o-Toluidino-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) mit Salzsäure (NEWMAN, *B.* **24**, 2195). — Öl. Siedet gegen 267°. — Hydrochlorid. F: 168—173°. — Pikrat $C_9H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Grüne Nadeln. F: 148°.

N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 1.4-Di-o-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460), beim Kochen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **7**, 231; COLSON, *Bl.* [2] **48**, 799; BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1982). — *Darst.* Man erhitzt 50 g o-Toluidin mit 25 g entwässertem Natriumcarbonat auf 120°, fügt 44 g Äthylenbromid hinzu und erhitzt unter Umrühren 15 Minuten auf 140° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2031). Man versetzt das Produkt mit Kali und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei sich N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin löst und 1.4-Di-o-tolyl-piperazin ungelöst bleibt (MAU., S.; vgl. auch MILLS, *Soc.* **77**, 1021). — Tafeln (aus Ligroin). F: 76° (B., H.), 75—76° (MAU., S.), 71° (B., N.; MI.). Fast unlöslich in Wasser (MAU., S.), löslich in 300 Tln. siedendem Wasser, in 10—12 Tln. kaltem Alkohol, in 7 Tln. Äther (C.), leicht löslich in Eisessig (MAU., S.). — Gibt beim Glühen mit Zinkstaub Indol (MAU., S.). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl$. Wenig löslich in Wasser (C.). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HBr$. Krystalle (C.). — $C_{16}H_{20}N_2 + H_2SO_4$ (bei 100°) (MAU., S.). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HNO_3$. F: 152° (korr.) (MI.). — $C_{16}H_{20}N_2 + HgCl_2$. Rhombische Platten. F: 110° (MI.). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (MAU., S.).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_8N_6 = C_{16}H_{16}N_2(NO_2)_4$. *B.* Durch Nitrieren von N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin in Eisessig (MILLS, *Soc.* 77, 1021). — Amorphes Pulver. F: 78—79°. Geht beim Erhitzen in Essigester in eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 178—180° über.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin und 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3257). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 152—153°. Unlöslich in Ligroin.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-chloracetyl-äthylendiamin $C_{20}H_{22}O_2N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei tropfenweisem Versetzen einer Lösung von N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin in Benzol mit in Benzol gelöstem Chloracetylchlorid (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2032). — Krystallinisch. F: 211—212°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (B., N.). — Gibt beim Schmelzen mit Natriumacetat und o-Toluidin N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-acetoxyacetyl-äthylendiamin (S. 827) (B., N.; vgl. B., WALDEN, *A.* 279, 60).

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-bromacetyl-äthylendiamin $C_{20}H_{22}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_2Br)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man läßt in die Ätherlösung von N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin Bromacetylbromid, zuletzt unter Kühlung, eintropfen (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3257). — Nadeln (aus Benzol). F: 205°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und kaltem Eisessig.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin $C_{22}H_{26}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man läßt in die äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin 2 Mol.-Gew. α-Brom-propionylbromid, zuletzt unter Kühlung, eintropfen (B., H., *B.* 25, 3258). Man läßt die benzolischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin und von 2 Mol.-Gew. α-Brom-propionylbromid in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Pyridin in der Kälte reagieren (B., *B.* 37, 4345, 4351). — Schiefwinklige Prismen (aus Äther). F: 181°; unlöslich in kaltem Äther, schwer löslich in Ligroin (B., H.).

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin $C_{24}H_{30}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man gibt zur Benzollösung von 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin allmählich 2 Mol.-Gew. α-Brom-butyrylbromid (B., H., *B.* 25, 3259). — Krystallisiert aus Benzol in undeutlichen Krystallen, die bei 190° schmelzen (B., H.). — Reaktionen mit Natriumphenolat, Natrium-α- und β-naphtholat: B., *B.* 37, 4552.

N.N'-Di-o-tolyl-N-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{20}H_{25}ON_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* s. im folgenden Artikel. — F: 135—137° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3260).

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{24}H_{30}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben N.N'-Di-o-tolyl-N-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin, wenn man zur Benzollösung von 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin allmählich 2 Mol.-Gew. α-Brom-isobutyrylbromid zugibt (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 25, 3260). Entsteht allein auch aus den genannten Ausgangsverbindungen in Benzol in Gegenwart von Pyridin (B., *B.* 37, 4561). — Tafeln (aus Benzol). F: 172—173°; unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol (B., H.).

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin $C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 203° (BISCHOFF, *B.* 31, 3246). — Gibt beim Kochen mit Natriumphenolat oder Natrium-α- und β-naphtholat in Benzol, Toluol oder Xylol N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin (S. 827) (B., *B.* 37, 4658).

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-dicrotonyl-äthylendiamin $C_{24}H_{28}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH:CH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH:CH\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin mit Natriumphenolat, Natrium-α-oder-β-naphtholat in siedendem Xylol (B., *B.* 37, 4552). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-methyl-acryloyl]-äthylendiamin $C_{24}H_{28}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot C(CH_3):CH_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot C(CH_3):CH_2]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin mit Natriumphenolat oder -α-naphtholat in siedendem Xylol (B., *B.* 37, 4562). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 131°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, Äther, Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin $C_{26}H_{32}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot CH:C(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot CH:C(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin und Natriumphenolat, Natrium-α- oder -β-naphtholat in siedendem Toluol, Benzol oder Xylol (B., *B.* **37**, 4659). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

N-o-Tolyl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{23}H_{22}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt N-o-Tolyl-äthylendiamin mit Benzoylchlorid und Alkali (NEWMAN, *B.* **24**, 2195). — Nadeln (aus 60%/$_0$igem Alkohol). F: 164,5°.

N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin-N-oxalylsäure $C_{18}H_{20}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Di-o-tolyl-2.3-dioxo-piperazin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{CO-CO \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3587) mit alkoh. Kali (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2034). — Krystallinisch. Schmilzt bei 100° unter Zersetzung. — $Ba(C_{18}H_{19}O_3N_2)_2 + 10H_2O$ (im Vakuum).

N.N'-Di-o-tolyl-N-anilinothioformyl-äthylendiamin $C_{23}H_{25}N_3S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin und Phenylsenföl (DAVIS, *Soc.* **89**, 717). — Krystalle (aus Toluol). F: 150°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-dicarbäthoxy-äthylendiamin $C_{22}H_{28}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-dichlorformyl-äthylendiamin (s. u.) und Natriumäthylat in Alkohol (SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1512). — Krystallpulver (aus Alkohol + Wasser). F: 79°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-dichlorformyl-äthylendiamin $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(COCl) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin und Phosgen in Benzol-Toluol (SCH., J., *B.* **34**, 1512). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-dianilinoformyl-äthylendiamin $C_{30}H_{30}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat 3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 120° bis 130° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 259). — Hellrosafarbige Krystalle (aus Alkohol). F: 195° bis 196°.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-acetoxyacetyl-äthylendiamin $C_{24}H_{28}O_6N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 60. — *B.* Beim Schmelzen von N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[chloracetyl]-äthylendiamin (S. 826), o-Toluidin und Natriumacetat (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2033). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188—189° (B., N.).

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin $C_{34}H_{36}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin und Natriumphenolat (BISCHOFF, *B.* **37**, 4351). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in heißem Äther und Ligroin.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-(α-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin und Natrium-α-naphtholat in siedendem Benzol (B., *B.* **37**, 4352). — Krystalle (aus Eisessig). F: 153—154°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der entsprechenden α-Naphthoxy-Verbindung (B., *B.* **37**, 4352). — Krystalle (aus Eisessig). F: 195—196°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin, löslich in Aceton, Eisessig und Benzol.

N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{44}H_{44}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin und Natrium-β-naphtholat in siedendem Benzol (B., *B.* **37**, 4562). — Nadeln (aus Eisessig). F: 206°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, löslich in heißem Benzol, Eisessig, kaltem Chloroform. — Spaltet bei 300—340° β-Naphthol ab.

α-Amino-γ-o-toluidino-propan, N-o-Tolyl-trimethylendiamin $C_{10}H_{16}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine kochende Lösung von 1-o-Tolyl-pyrazolin (Syst. No. 3461) in absol. Alkohol (BALBIANO, *G.* **18**, 372). — Bleibt bei —15° flüssig. Kp: 280—282°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 224° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $C_{10}H_{16}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 194—196°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

α.γ-**Di-o-toluidino-propan**, **N.N'-Di-o-tolyl-trimethylendiamin** $C_{17}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von Trimethylenbromid mit o-Toluidin in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **32**, 2255). — Öl. Kp_{16}: 275–280°. — **Sulfat.** Nadeln. F: 216°.

α.β-**Di-o-toluidino-propan**, **N.N'-Di-o-tolyl-propylendiamin** $C_{17}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 65 g o-Toluidin mit 30 g 1.2-Dibrom-propan auf 150—160° (TRAPESONZJANZ, *B.* **25**, 3276). — Öl. Kp_{70}: 250° bis 265°; Kp_{120}: 280°.

α.β-**Bis-[acetyl-o-toluidino]-propan**, **N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-diacetyl-propylendiamin** $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-propylendiamin und Acetylchlorid in Äther (TRAPESONZJANZ, *B.* **25**, 3276). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Schwer löslich in Petroläther.

α.ε-**Di-o-toluidino-pentan**, **N.N'-Di-o-tolyl-pentamethylendiamin** $C_{19}H_{26}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin und 1.5-Dibrom-pentan auf dem Wasserbad (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 855). — Prismen (aus Chloroform). F: 76—77°. Kp_{20}: 290—291°. — $C_{19}H_{26}N_2 + H_2SO_4$. Schwer löslich in Wasser.

α.ε-**Bis-[methyl-o-toluidino]-pentan**, **N.N'-Dimethyl-N.N'-di-o-tolyl-pentamethylendiamin** $C_{21}H_{30}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-toluidin und 1.5-Dibrom-pentan bei ca. 12-stdg. Erwärmen (v. BRAUN, *B.* **41**, 2163). — Öl. Kp_9: 229°. — **Pikrat**: $C_{21}H_{30}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 184°. Schwer löslich in Alkohol.

α.δ-**Di-o-toluidino-pentan**, **N.N'-Di-o-tolyl-α-methyl-tetramethylendiamin** $C_{19}H_{26}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1.4-Dibrom-pentan mit o-Toluidin in Alkohol (SCHOLTZ, FRIEMEHLT, *B.* **32**, 851). — Öl. Kp_{23}: 191—193°. — **Pikrat** $C_{19}H_{26}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 147°.

cis-*α.γ*-Di-o-toluidino-*α*-butylen, **dimeres Äthyliden-o-toluidin vom Schmelzpunkt 90—92°** $C_{18}H_{22}N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot H \\ \| \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \cdot H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. EIBNER, *A.* **318**, 75, 78. — *B.* Bei 24-stdg. Stehen einer wäßr. Lösung von Acetaldehyd und o-Toluidin (EIBNER, PELTZER, *B.* **33**, 3460). — Nädelchen oder rhombenförmige zu Drusen oder Kugeln vereinigte Krystalle. F: 90—92°. In kaltem Alkohol und Äther schwerer löslich als trans-*α.γ*-Di-o-toluidino-*α*-butylen (s. u.). — Liefert beim Destillieren 2.8-Dimethyl-chinolin. — $C_{18}H_{22}N_2 + 2HNO_3$.

Benzoylderivat $C_{25}H_{26}ON_2 = C_{18}H_{21}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus cis-*α.γ*-Di-o-toluidino-*α*-butylen beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, neben wenig Benzoylderivat des trans-*α.γ*-Di-o-toluidino-*α*-butylens (s. u.) (E., P., *B.* **33**, 3467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Läßt sich nitrosieren.

trans-*α.γ*-Di-o-toluidino-*α*-butylen, **dimeres Äthyliden-o-toluidin vom Schmelzpunkt 116°** $C_{18}H_{22}N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot H \\ \| \\ H \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. EIBNER, *A.* **318**, 69; **329**, 210. — *B.* Entsteht bei langem Stehen einer wäßr. Lösung von Acetaldehyd und o-Toluidin bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 60° (EIBNER, PELTZER, *B.* **33**, 3460). Ferner durch Kondensation der Komponenten in salzsaurer oder essigsaurer Lösung (E., P.). Aus dem bei 90—92° schmelzenden Isomeren (s. o.) entsteht es bei 4-stdg. Erhitzen auf 120—125° oder bei Behandlung der äther. Lösung mit Jod (E., P.). — Platten oder Tafeln. F: 116°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Toluol, ziemlich in heißem Alkohol, schwer in Petroläther. — $C_{18}H_{22}N_2 + 2HCl$. Krystallinisches Pulver. — $C_{18}H_{22}N_2 + 2HNO_3$. Prismen. F: 155°.

Diacetylderivat $C_{22}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen des trans-*α.γ*-Di-o-toluidino-*α*-butylens mit Essigsäureanhydrid (E., P., *B.* **33**, 3463). — F: 155°.

Benzoylderivat $C_{25}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus trans-*α.γ*-Di-o-toluidino-*α*-butylen durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (E., P., *B.* **33**, 3464). — Pulver, aus atlasglänzenden Blättchen bestehend. F: 230°.

1-o-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-o-tolylimid $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N: CH \cdot CH: CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Glutacondialdehyd-bis-o-tolylimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (S. 789).

Aminoessigsäure-o-toluidid, Glycin-o-toluidid $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracet-o-toluidid (S. 793) mit überschüssigem konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 50—60°, neben Iminodiessigsäure-di-o-toluidid (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 916). Durch 5—6-stdg. Erhitzen von Glycinestern (Bd. IV, S. 340) oder Glycinamid (Bd. IV, S. 343) mit o-Toluidin auf 130—150° (M., D. R. P. 59874; *Frdl.* **3**, 918). — Nadeln (aus Wasser). F: 66° (M., D. R. P. 59121).

o-Toluidinoessigsäure-o-toluidid, [N-o-Tolyl-glycin]-o-toluidid $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloressigester mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin; man erwärmt das Produkt mit Salzsäure und gießt es dann in Wasser; der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Salzsäure (zuletzt mit Wasser) gereinigt (EHRLICH, *B.* **19**, 205). Beim Erhitzen von N-o-Tolyl-glycin (S. 814) mit o-Toluidin (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2275). Bei 12-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin, gelöst in verd. Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Glyoxal-di-schwefligsäure (Bd. I, S. 760) auf 100° (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3254). — Speerförmige Krystalle. F: 91—92° (E.), 94° (HI., R.). Unlöslich in Wasser und Salzsäure, leicht löslich in Alkohol und Äther (E.). — Bei der Destillation entsteht N.N'-Di-o-tolylharnstoff (E.).

Iminodiessigsäure-di-o-toluidid, Diglykolamidsäure-di-o-toluidid $C_{18}H_{21}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracet-o-toluidid (S. 793) mit der berechneten Menge alkoh. Ammoniak auf 50—60°, neben Aminoessigsäure-o-toluidid (s. o.) (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 916). — F: 155°.

o-Tolyliminodiessigsäure-mono-o-toluidid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Tolyliminodiessigsäure (S. 816) und 1 Mol.-Gew. o-Toluidin bei 150°, neben (in Alkali unlöslichem) o-Tolyl-iminodiessigsäure-di-o-toluidid (s. u.) (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1994). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 146—148°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aceton, sehr schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Essigsäureanhydrid erzeugt N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff.

o-Tolyliminodiessigsäure-di-o-toluidid $C_{25}H_{27}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 149—150° (B., H., *B.* **23**, 1995).

o-Tolylglycyl-o-tolylglycin $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von 2 g 1.4-Di-o-tolyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) mit 4 g KOH und Alkohol; man säuert mit Essigsäure an und schüttelt mit Äther; das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl wird mit Petroläther zerrieben (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] **38**, 308). — F: 129°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther. Die Lösungen verharzen leicht. — Liefert beim Aufkochen mit verd. Salzsäure 1.4-Di-o-tolyl-2.5-dioxo-piperazin. Wird beim Erhitzen auf 150—160° mit einem Gemisch gleicher Volumina rauchender und verdünnter Salzsäure in CH_3Cl, o-Toluidin und N-o-Tolyl-glycin gespalten. Sehr beständig gegen alkoh. Kali.

α-o-Tolylimino-γ-o-toluidino-n-valeriansäure (?) $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). Zur Frage der Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **146**, 1400. — *B.* Aus Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) und o-Toluidin in Äther, neben anderen Produkten (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 477). — Krystalle (aus Chloroform). F: 232°.

Kuppelungsprodukte aus o-Toluidin und anorganischen Säuren.

N-Chlor-[acet-o-toluidid] $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-o-toluidid und Kaliumhypochlorit bei gewöhnlicher Temperatur (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 790). — Prismen oder Platten (aus Petroläther). F: 43°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Gibt bei 160° 5-Chlor-2-acetamino-toluol (S. 836).

N-Brom-[acet-o-toluidid] $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-o-toluidid und Kaliumhypobromit beim Schütteln bei 0° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 793). — Hellgelbe vierseitige Platten (aus Chloroform-Petroläther). F: 100,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Äthylensulfonsäure-o-toluidid $C_9H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Aus Äthan-α.β-bis-[sulfonsäurechlorid] (Bd. IV, S. 11) und 3 Mol.-Gew. o-Toluidin in Benzol (AUTENRIETH, KOBURGER, *B.* **36**, 3629). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 64—65°.

Benzolsulfonsäure-o-toluidid $C_{13}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt o-Toluidin mit überschüssiger, mäßig konzentrierter Alkalilauge und Benzolsulfochlorid (HINSBERG, *A.* **265**, 178, 184). Man erhitzt 2 Mol.-Gew. o-Toluidin, und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid und Alkohol 2 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (RABAUT, *Bl.* [3] **13**, 633). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125—126° (H.), 124° (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 13), 123—124° (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 374), 122—123° (RAB.); Kp_{60}: 290—295° (RAB.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). — Reagiert mit NaOCl in essigsaurer Lösung unter Bildung von N-Chlor-[benzolsulfonsäure-o-toluidid] (s. u.) (RAP., TH., C.).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 69) und o-Toluidin (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1187). — Blaßgelbe Platten (aus Alkohol). F: 164°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

o-Toluolsulfonsäure-o-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. F: 134° (MÜLLER, *B.* **12**, 1348).

m-Toluolsulfonsäure-o-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 94) und o-Toluidin (GRIFFIN, *Am.* **19**, 198). — Prismen und Tafeln. F: 108°.

p-Toluolsulfonsäure-o-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) und o-Toluidin (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1186; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415). Aus o-Toluidin und p-Toluolsulfochlorid, gelöst in Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 1440). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 108° (A.-G. f. A.; R., CR.), 110° (CH.). Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (R., CR.).

2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)-o-toluidid $C_{15}H_{15}O_6N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von o-Toluidin auf 2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 126) in CCl_4 auf dem Wasserbade (KARSLAKE, MORGAN, *Am. Soc.* **30**, 829). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 135°.

Asymmetrisches o-Sulfo-benzoesäure-di-o-toluidid $C_{21}H_{20}O_3N_2S = C_6H_4<\frac{C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2}{SO_2}>O$ s. Syst. No. 2742.

Benzoesäure-[p-sulfonsäure-o-toluidid], N-o-Tolyl-[p-sulfamid-benzoesäure] $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Cyan-benzolsulfonsäure-o-toluidid beim Kochen mit starken Alkalien (REMSEN, HARTMAN, MUCKENFUSS, *Am.* **18**, 163, 164). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246—247° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther. — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + H_2O$. Tafeln, die löslicher in Wasser sind als das Salz mit 5 H_2O. — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + 5H_2O$. Tafeln.

Benzonitril-[p-sulfonsäure-o-toluidid], p-Cyan-benzolsulfonsäure-o-toluidid $C_{14}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p-Cyan-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 390) und 2 Mol.-Gew. o-Toluidin in Chloroform oder Benzol (R., H., M., *Am.* **18**, 163). — Prismen (aus Alkohol). F: 122—123°.

6-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-di-o-toluidid, 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure-di-o-toluidid[1]) $C_{22}H_{21}O_5N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure-dichlorid (Bd. XI, S. 396) und o-Toluidin in Chloroform (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 1059). — Grünlichgelbe Prismen (aus 70%igem Alkohol). F: 238,7° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien.

Toluol-disulfonsäure-(2.4)-di-o-toluidid $C_{21}H_{22}O_4N_2S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Toluol-disulfochlorid-(2.4) (Bd. XI, S. 205) und o-Toluidin auf dem Wasserbad (TROEGER, MEINE, *B.* **35**, 1960). — Krystalle. F: 170—171°.

Äthylensulfonyl-acetyl-o-toluidin, N-Acetyl-[äthylensulfonsäure-o-toluidid], N-Äthylensulfonyl-[acet-o-toluidid] $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Man kocht Äthylensulfonsäure-o-toluidid 8—10 Stdn. in überschüssigem Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, KOBURGER, *B.* **36**, 3630). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 69°.

N-Chlor-[benzolsulfonsäure-o-toluidid] $C_{13}H_{12}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-o-toluidid und NaOCl in Essigsäure (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 374). Aus Benzolsulfonsäure-o-toluidid in Chloroform mittels HOCl-Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1186). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 99—100° (R., TH., Co.), 106° (CH.). Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther (CH.). — Geht beim Umkrystallisieren aus warmer Essigsäure in 5-Chlor-2-benzolsulfamino-toluol (S. 836), beim Erhitzen mit Alkohol in Benzolsulfonsäure-o-toluidid über (R., TH., Co.).

[1]) Bezifferung von „m-Toluylsäure" in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

N-Chlor-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid] $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid (S. 830) in Chloroform mittels HOCl-Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1187). — Blaßgelbe Prismen (aus Petroläther + Chloroform). F: 118° (Zers.). Ziemlich löslich in Chloroform; schwer löslich in Petroläther.

N-Chlor-[p-toluolsulfonsäure-o-toluidid] $C_{14}H_{14}O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-o-toluidid in Chloroform mittels HOCl-Lösung (CH., *Soc.* **85**, 1186). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 101°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

Thionyl-o-toluidin $C_7H_7ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:SO$. *B.* Durch Kochen von o-Toluidin mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, *A.* **274**, 226). — Flüssig. Kp_{100}: 184°.

o-Tolyl-sulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Aus o-Toluidin, gelöst in Chloroform, und Chlorsulfonsäure, analog der entsprechenden Bildung der N-Phenyl-sulfamidsäure (S. 578) (W. TRAUBE, *B.* **23**, 1656). Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. gepulverter Sulfamidsäure mit 5—6 Tln. o-Toluidin (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3162). Das o-Toluidinsalz entsteht aus Thionyl-o-toluidin und β-o-Tolyl-hydroxylamin (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 992). Das Natriumsalz entsteht durch Reduktion von 63 g o-Nitro-toluol mit 380 g 78%igem Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von 75 g Na_3PO_4 und 1 Ltr. abgekochtem Wasser (SEYEWETZ, BLOCH, *C. r.* **142**, 1054; *Bl.* [4] **1**, 323). Das Natriumsalz entsteht aus o-Nitro-toluol durch Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung (WEIL, D. R. P. 151134; *Frdl.* **7**, 63; *C.* **1904** I, 1380). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in o-Toluidin und Schwefelsäure (W. T.). Das Natriumsalz lagert sich in chemisch reinem, frisch umkrystallisiertem Zustande durch 3-stdg. Erhitzen in trocknen CO_2-Strom auf 170—180° in das Natriumsalz der 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(5) um (S., B.). — $NH_4C_7H_8O_3NS$. Nadeln. F: 241° (PA., J.). — $NaC_7H_8O_3NS$. Blättchen aus 95%igem Alkohol (WEIL), aus absol. Alkohol (S., B.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (W., T.). — o-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_7H_9O_3NS$. F: 212° (M., PE.).

N-Nitroso-N-methyl-o-toluidin, Methyl-o-tolyl-nitrosamin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Man nitrosiert 24 g Methyl-o-toluidin in 31 g konz. Salzsäure (D: 1,19) und 70 ccm Wasser mit 14,5 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser und macht mit 46 g Krystallsoda alkalisch (VORLÄNDER, v. SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* **34**, 1644; vgl. MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **11**, 2278). — Öl. — Wird durch alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Nitrosomethylanthranilsäure $CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1902) oxydiert (V., v. SCHI., SCHR.).

N-Nitroso-N-äthyl-o-toluidin, Äthyl-o-tolyl-nitrosamin $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-o-toluidin in Salzsäure und Natriumnitrit (NORTON, *Am.* **7**, 119). — Dunkles Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Methyl-[α-(o-tolylnitrosamino)-isopropyl]-ketoxim $C_{12}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Amylennitrol-o-toluidin (S. 790) in saurer Lösung mit Natriumnitrit (WALLACH, *A.* **241**, 302). — Monoklin prismatisch (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 467; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 395). Schmilzt bei 149—150° unter Zersetzung.

N-Nitroso-[benz-o-toluidid] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus HNO_3 + As_2O_3) in die gekühlte Suspension von Benz-o-toluidid in Eisessig (JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 663). — Gelbliche krystallinische Masse von safranähnlichem Geruch (aus eiskaltem Aceton durch Eiswasser). Schmilzt bei 62—63° unter plötzlicher Zersetzung; verpufft beim Erwärmen auf dem Spatel. Färbt sich beim Aufbewahren unter Zersetzung dunkel. — Mit alkal. α-Naphthollösung, sowie mit essigsaurer α-Naphthylaminlösung erfolgt starke Farbstoffbildung. Durch Kochen oder längeres Stehen mit Alkohol findet Rückbildung von Benz-o-toluidid statt. Beim Stehen in Benzol tritt Spaltung in Benzoesäure und Indazol ein.

N-Nitroso-N-o-tolyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Tolyl-phthalamidsäure und nitrosen Gasen in Äther. Lösung (KUHARA, FUKUI, *Am.* **29**, 459). — Gleicht völlig der N-Nitroso-phthalanilsäure (S. 582), ist nur weniger explosiv.

o-Tolylnitrosamino-essigsäure, N-Nitroso-N-o-tolyl-glycin $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-o-Tolyl-glycin (S. 814) in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ (VORLÄNDER, VON SCHILLING, *B.* **34**, 1646). — Krystalle (aus Äther). F: 44—45° (V., v. SCHI., *B.* **34**, 1646). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ N-Nitroso-N-phenyl-glycin-o-carbonsäure (V., v. SCHI., *B.* **34**, 1646; D. R. P. 121287; *C.* **1901** II, 73).

Durch Behandlung mit HCl in Alkohol, Äther oder Eisessig entsteht 4-Chlor-2.5-diamino-toluol (Syst. No. 1778) (V., SCHRÖDTER, *B.* **34**, 1651).

o-Tolylnitrosamino-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Toluidinomalonsäure-diäthylester (S. 822) und salpetriger Säure (CURTISS, *Am.* **30**, 137). — Öl. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion und wird durch $FeCl_3$ allmählich tiefrot gefärbt. Leicht löslich in Chloroform, CCl_4, Benzol, Aceton, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin. Gibt krystallisierende Alkalisalze.

N.N'-Dinitroso-N.N'-di-o-tolyl-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin, gelöst in Alkohol, mit Salzsäure und $NaNO_2$ bei 0° (FRANCIS, *Soc.* **71**, 425). — Hellgelbe krystallinische Masse (aus wäßr. Aceton). F: 94—95°. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird von Eisessig und Salzsäure in N.N'-Bis-[4-nitroso-2-methyl-phenyl]-äthylendiamin $[ON \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2—]_2$ (Bd. VII, S. 649) umgewandelt.

trans-γ-[N-Benzoyl-o-toluidino]-α-o-tolylnitrosamino-α-butylen (?) $C_{25}H_{25}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot H$
$H \cdot \overset{\|}{C} \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus dem Benzoylderivat des trans-α.γ-Di-o-toluidino-α-butylens (S. 828) in Alkohol mit Salzsäure und Natriumnitrit (EIBNER, PELTZER, *B.* **33**, 3465). — Hellgelbe Nadeln. F: 190°.

cis-α.γ-Bis-o-tolylnitrosamino-α-butylen $C_{18}H_{20}O_2N_4 =$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot H$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot \overset{\|}{C} \cdot H$. *B.* Man reibt 20 g cis-α.γ-Di-o-toluidino-α-butylen (S. 828) mit Wasser zum Brei, gibt 2 Mol.-Gew. Salzsäure (1:1) zu, gießt in 2 l Eiswasser, versetzt mit weiteren 2 Mol.-Gew. Salzsäure und gibt 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzu (EIBNER, PELTZER, *B.* **33**, 3467). — Gelbe, aus Nadeln bestehende Aggregate (aus Alkohol). F: 130°. Schwerer löslich in Alkohol als die stereoisomere Verbindung. — Bei der Reduktion entsteht 2.8-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3064) und 2.5-Diamino-toluol (Syst. No. 1778).

trans-α.γ-Bis-o-tolylnitrosamino-α-butylen $C_{18}H_{20}O_2N_4 =$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot H$
$H \cdot \overset{\|}{C} \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der Bildung des cis-α.γ-Bis-o-tolylnitrosamino-α-butylens (s. o.). — Bernsteingelbe Krystalle. F: 155°; leicht löslich (EIBNER, PELTZER, *B.* **33**, 3464). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.8-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und 2.5-Diamino-toluol (E., P.).

N-Nitro-o-toluidin, o-Tolylnitramin, o-Diazotoluolsäure $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-o-toluidin, Methyl-o-tolyl-nitramin $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalze der o-Diazotoluolsäure und CH_3I (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1259). — Öl. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Eisessig bei 0° entstehen 5-Nitro-2-methylamino-toluol und 3-Nitro-2-methylamino-toluol (B., ST., *B.* **30**, 1253, 1259).

Phosphorsäure-diäthylester-o-toluidid, o-Toluidin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_3NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phosphorsäure-dichlorid-o-toluidid mit absol. Alkohol (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2578). — Blättchen. F: 95°.

Phosphorsäure-diphenylester-o-toluidid, o-Toluidin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{19}H_{18}O_3NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Phosphorsäure-dichlorid-o-toluidid mit 2 Mol.-Gew. Phenol (M., SCH., *B.* **27**, 2578). — Tafeln (aus Alkohol). F: 176°.

Phosphorsäure-di-p-tolylester-o-toluidid, o-Toluidin-N-phosphinsäure-di-p-tolylester $C_{21}H_{22}O_3NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Säulen. F: 161° (M., SCH., *B.* **27**, 2578).

Phosphorsäure-dichlorid-o-toluidid, „o-Toluidin-N-oxychlorphosphin" $C_7H_8ONCl_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Bei 50—60-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf dem Wasserbad (M., SCH., *B.* **27**, 2578). — Würfelförmige Krystalle (aus Benzol). F: 91°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Phosphorsäure-di-o-toluidid, „Di-o-toluidin-N-phosphinsäure" $C_{14}H_{17}O_2N_2P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2PO\cdot OH$. *B.* Man tröpfelt 25 g $POCl_3$ in 50 g o-Toluidin, kocht, gießt in Wasser, erwärmt das gefällte Chlorid mit verd. Natronlauge und fällt die Lösung mit verd. Salzsäure (RUDERT, *B.* **26**, 567). Bei schwachem Ansäuern einer alkal. Lösung von Phosphorsäure-chlorid-di-o-toluidid mit Salzsäure (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2579). — Schuppen. F: 120° (M., SCH.). Schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Petroläther (R.). — $Cu(C_{14}H_{16}O_2N_2P)_2$. Blaugrüne Nadeln (M., SCH.). — $Ba(C_{14}H_{16}O_2N_2P)_2$. Nadeln (aus Wasser) (R.).

Phosphorsäure-äthylester-di-o-toluidid, „Di-o-toluidin-N-phosphinsäure-äthylester" $C_{16}H_{21}O_2N_2P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von 8,3 g Phosphorsäure-äthylester-dichlorid (Bd. I, S. 332) auf 21,4 g o-Toluidin in Äther bei 30—40° (MICHAELIS, *A.* **326**, 250). Aus Phosphorsäure-chlorid-di-o-toluidid und alkoh. Natriumäthylat (M.). — Nadeln. F: 115°.

Phosphorsäure-phenylester-di-o-toluidid, „Di-o-toluidin-N-phosphinsäure-phenylester" $C_{20}H_{21}O_2N_2P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 179) mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin (M., *A.* **326**, 251). — Farblose Säulen. F: 157,5°.

Phosphorsäure-chlorid-di-o-toluidid, „Di-o-toluidin-N-oxychlorphosphin" $C_{14}H_{16}ON_2ClP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2POCl$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem o-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 150° (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2578). — Nadeln. F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

Phosphorsäure-dianilid-o-toluidid, „Dianilin-o-toluidin-N-phosphinoxyd" $C_{19}H_{20}ON_3P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-o-toluidid (M., SCH., *B.* **27**, 2579). — Prismen. F: 175°.

Phosphorsäure-anilid-di-o-toluidid, „Anilin-di-o-toluidin-N-phosphinoxyd" $C_{20}H_{22}ON_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-anilid (S. 589) in 4 Mol.-Gew. o-Toluidin (M., SCH., *B.* **27**, 2576). — Nadeln. F: 201°.

Phosphorsäure-diphenylamid-di-o-toluidid, „Diphenylamin-di-o-toluidin-N-phosphinoxyd" $C_{26}H_{26}ON_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2PO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Phosphorsäure-dichlorid-diphenylamid mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin (OTTO, *B.* **26**, 615). — Blättchen (aus Alkohol). F: 219°.

Phosphorsäure-tri-o-toluidid $C_{21}H_{24}ON_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_3PO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 16,6 g $POCl_3$ in 70 g o-Toluidin (RUDERT, *B.* **26**, 565; MICHAELIS, *A.* **326**, 251). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 236° (M., SECURIUS, *A.* **326**, 250 Anm.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton, fast unlöslich in Äther und Benzol (R.). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 2927,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **149**, 556).

Phosphorsäure-äthylester-tetra-o-toluidid $C_{30}H_{37}ON_4P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_4P\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-tetra-o-toluidid (s. u.) und Natriumäthylat unter Ausschluß von Feuchtigkeit (LEMOULT, *C. r.* **139**, 411; *Bl.* [3] **35**, 61). — Krystalle mit 1 Mol. Alkohol; F: 114° (L., *C. r.* **139**, 411; *Bl.* [3] **35**, 61). — Bei der Einw. von heißem Eisessig entsteht Acetylphosphorsäure-tetra-o-toluidid (L., *C. r.* **141**, 1242).

Acetylphosphorsäure-tetra-o-toluidid $C_{30}H_{35}O_2N_4P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_4P\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 10 g Phosphorsäure-äthylester-tetra-o-toluidid in 35 ccm siedenden Eisessig, Waschen der sich abscheidenden Krystalle mit absol. Äther und rasches Trocknen im Vakuum (LE., *C. r.* **141**, 1242). — Farblose Krystalle mit 1 Mol. Essigsäure. F: 221°. Verliert bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° rasch die Krystallessigsäure.

Chloracetylphosphorsäure-tetra-o-toluidid $C_{30}H_{34}O_2N_4ClP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_4P\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-tetra-o-toluidid und Chloressigsäure; man wäscht die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsmasse längere Zeit mit absol. Äther (L., *C. r.* **141**, 1242). — Undeutliche Krystalle.

Propionylphosphorsäure-tetra-o-toluidid $C_{31}H_{37}O_2N_4P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_4P\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 10 g Phosphorsäure-äthylester-tetra-o-toluidid und 35 ccm Propionsäure (L., *C. r.* **141**, 1242). — Krystalle mit 1 Mol. Propionsäure (erhalten auf Zusatz von etwas Äther zur Reaktionsflüssigkeit). F: 203°. Verliert bei 100° die Krystallpropionsäure.

Nitrylphosphorsäure-tetra-o-toluidid $C_{28}H_{32}O_3N_5P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_4P\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-tetra-o-toluidid und Silbernitrat in Alkohol (L., *C. r.* **138**, 816; *Bl.* [3] **35**, 58). — Weiße Nadeln. F: 250°. In Alkohol leichter löslich als das Phosphorsäure-chlorid-tetra-o-toluidid (s. u.).

Phosphorsäure-chlorid-tetra-o-toluidid $C_{28}H_{32}N_4ClP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_4PCl$. Zur Konstitution vgl. L., *C. r.* **138**, 815; *Bl.* [3] **35**, 55. — *B.* Entsteht durch Kochen von PCl_5

mit einem Überschuß von o-Toluidin (L., *C. r.* **138**, 815; *Bl.* [3] **35**, 55; vgl. GILPIN, *Am.* **19**, 363). — Nadeln (aus heißer konzentrierter alkoholischer Lösung); F: 254° (Zers.); schwer löslich in Alkohol (L.). — $2C_{28}H_{32}N_4ClP + PtCl_4$. Matt gelbrosafarbene Krystalle. Schwärzt und zersetzt sich zwischen 235—240°, ohne zu schmelzen; wird durch siedenden Alkohol zersetzt (L.).

Dimeres N-Phenyl-N'-o-tolyl-thiophosphorsäureamidin, dimeres „Sulfophosphazo-o-toluol-anilid" $C_{26}H_{26}N_4S_2P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PS:N \cdot C_6H_5]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{PS(NH \cdot C_6H_5)}_{PS(NH \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-o-tolylimid (s. u.) bei längerem Kochen mit Anilin, gelöst in Benzol (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1244). — Pulver. F: 162°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Alkohol.

Thiophosphorsäure-tri-o-toluidid $C_{21}H_{24}N_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_3PS$. *B.* Beim Eintröpfeln von 17 g $PSCl_3$ in 64 g o-Toluidin unter Erhitzen (RUDERT, *B.* **26**, 569). — Nadeln (aus Eisessig). F: 134,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimeres N.N'-Di-o-tolyl-phosphorsäureamidin, dimeres „Oxyphosphazo-o-toluol-o-toluid" $C_{28}H_{30}O_2N_4P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}_{PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 728; M., *A.* **328**, 147; **407** [1915], 291) oder $^{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N}_{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH}{>}P{<}^{O}_{O}{>}P{<}^{N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$ (ODDO, *G.* **29** II, 340). *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-di-o-toluidid durch Abspaltung von HCl oder aus Phosphorsäure-tri-o-toluidid durch Abspaltung von o-Toluidin (M., SI., *B.* **29**, 726). — Schuppen. F: 309°; unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (M., S.).

Phosphorsäure-tri-o-toluidid-o-tolylimid $C_{28}H_{31}N_4P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:P(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3$. *B.* Das Hydrochlorid, d. i. Phosphorsäure-chlorid-tetra-o-toluidid (S. 833), entsteht durch Einw. von PCl_5 auf überschüssiges o-Toluidin; aus dem Hydrochlorid läßt sich aber durch Behandlung mit Alkali oder Natriumalkoholat das Phosphorsäure-tri-o-toluidid-o-tolylimid nicht glatt erhalten, da Nebenreaktionen eintreten (LEMOULT, *C. r.* **138**, 816; *Bl.* [3] **35**, 56).

Dimeres Thiophosphorsäure-O-äthylester-o-tolylimid, dimerer „Sulfophosphazo-o-toluoläthylester" $C_{18}H_{24}O_2N_2S_2P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PS \cdot O \cdot C_2H_5]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{PS(O \cdot C_2H_5)}_{PS(O \cdot C_2H_5)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **328**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-o-tolylimid, gelöst in Benzol, und alkoh. Natriumäthylat (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1243). — Nädelchen (aus Benzol). F: 176°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Dimeres Thiophosphorsäure-O-phenylester-o-tolylimid, dimerer „Sulfophosphazo-o-toluolphenylester" $C_{26}H_{24}O_2N_2S_2P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PS \cdot O \cdot C_6H_5]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{CS(O \cdot C_6H_5)}_{CS(O \cdot C_6H_5)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. M., *A.* **328**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-o-toluidid und Natriumphenolat in Xylol (M., K., *B.* **28**, 1243). — Krystalle (aus Benzol). F: 236°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Wird weder beim Kochen mit verdünnten Säuren noch mit verdünntem Alkali verändert.

Dimeres Thiophosphorsäure-O-p-tolylester-o-tolylimid, dimerer „Sulfophosphazo-o-toluol-o-kresylester" $C_{28}H_{28}O_2N_2S_2P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PS \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{CS(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}_{CS(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. M., *A.* **328**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Analog dem entsprechenden Phenylester (M., K., *B.* **28**, 1243). — Krystallpulver. F: 247°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Dimeres Thiophosphorsäure-chlorid-o-tolylimid, dimeres „Sulfophosphazo-o-toluolchlorid" $C_{14}H_{14}N_2Cl_2S_2P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PSCl]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{PSCl}_{PSCl}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. M., *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Durch tagelanges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. wasserfreiem salzsaurem o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., K., *B.* **28**, 1242). — Nädelchen (aus Benzol). F: 260°. Kp_{23}: 290° (fast ohne Zersetzung). Leicht löslich in Xylol und $PSCl_3$, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt erst bei 16-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in o-Toluidin, Salzsäure, H_2S und H_3PO_4.

Dimeres N.N'-Di-o-tolyl-thiophosphorsäureamidin, dimeres „Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluid" $C_{28}H_{30}N_4S_2P_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:PS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2 =$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<\substack{PS(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\PS(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **329**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-o-tolylimid mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin (M., K., *B.* **29**, 1244). — Pulver. F: 258°.

Kieselsäure-dichlorid-di-o-toluidid $C_{14}H_{16}N_2Cl_2Si = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2SiCl_2$. *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von $SiCl_4$ und 4 Mol.-Gew. o-Toluidin (HARDEN, *Soc.* **51**, 44; vgl. auch HAROLD, *Am. Soc.* **20**, 27). — Gleicht ganz dem Kieselsäure-dichlorid-dianilid (S. 596).

Kieselsäure-tetra-o-toluidid $C_{28}H_{32}N_4Si = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_4Si$. *B.* Aus 253 g o-Toluidin und 50 g $SiCl_4$ in Benzol (REYNOLDS, *Soc.* **55**, 480). — Prismen. Sehr leicht löslich in Benzol, CS_2 und Ligroin. Wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

Substitutionsprodukte des o-Toluidins.

4-Chlor-2-amino-toluol, 5-Chlor-2-methyl-anilin (von GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **19**, 2440, **p-Chlor-o-toluidin** genannt) C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) mit Zinn + Salzsäure (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **19**, 2441; vgl. BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 336; ENGELBRECHT, *B.* **7**, 797). — Krystalle. F: 21—22°; Kp_{722}: 237° (G., H.). — Läßt sich durch Diazotierung und Kochen des Diazoniumsulfats mit Alkohol in 4-Chlor-2-äthoxy-toluol (Bd. VI, S. 359) überführen (WROBLEWSKI, *A.* **169**, 210). — $C_7H_8NCl + HCl$. Nadeln (G., H.). — $2C_7H_8NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (G., H.).

CH₃ / NH₂ / Cl (Strukturformel)

4-Chlor-2-methylamino-toluol $C_8H_{10}NCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Methylieren von 4-Chlor-2-amino-toluol (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2532) mit Methylalkohol im Autoklaven bei 200° bis 240° (GEIGY, D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Flüssig. Kp_{760}: 248,5—249,5° (St., H.); Kp_{740}: 245—246° (G.). D^{19}: 1,138 (St., H.).

4-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-amino-toluol mit Eisessig (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **19**, 2441). — Nadeln (aus Wasser). F: 130—131° (ENGELBRECHT, *B.* **7**, 798; G., H.), 139—139,5° (BAMBERGER, *A.* **441** [1925], 303). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (G., H.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Gegenwart von $MgSO_4$ 4-Chlor-2-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1903) (P. COHN, *M.* **22**, 485).

4-Chlor-2-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[5-chlor-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9ON_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 4-Chlor-2-methylamino-toluol (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2525, 2532). — Öl. D^{20}: 1,226.

5-Chlor-2-amino-toluol, 4-Chlor-2-methyl-anilin (von LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 318, **asymm. m-Chlor-o-toluidin**, von CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 287, und von ELBS, SILBERMANN, *Z. El. Ch.* **7**, 590, **p-Chlor-o-toluidin**, von CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465, **5-Chlor-o-toluidin** genannt) C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht, neben o-Toluidin, beim Behandeln von 2-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **159**, 81; BLANKSMA, *R.* **25**, 370) oder Zinnchlorür und Salzsäure (BL.). Bei der elektrolytischen Reduktion von 2-Nitro-toluol in salzsaurer Lösung (ELBS, SILBERMANN, *Z. El. Ch.* **7**, 590). Neben 2.2'-Dimethyl-azobenzol aus äquimolekularen Mengen o-Toluidin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465). Durch Behandeln von Acet-o-toluidid in Eisessig mit Chlor (LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 317), mit Chlorkalklösung bei 0° (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 286), mit Natriumchlorat + Salzsäure unterhalb 20° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2499) oder in CS_2 mit Sulfurylchlorid (WYNNE, *Soc.* **61**, 1046) und Verseifung des entstandenen Acetylderivats mit siedender konzentrierter Salzsäure (L., KL.) oder mit alkoholischer Kalilauge (CL., ST.; R., CR.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 29,5° (BEI., KU.), 29—30° (L., KL.; WY.). Kp: 241° (BEI., KU.); Kp_{730}: 236—238° (L., KL.); Kp_{746}: 246° (WY.). — Bei der Einw. von Schwefelsäure auf das Nitrat entstehen 5-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol und 5-Chlor-4-nitro-2-amino-toluol (CL., ST., *A.* **274**, 294, 295). 5-Chlor-2-amino-toluol läßt sich durch Diazotierung, Reduktion des Diazoniumsalzes und

CH₃ / NH₂ / Cl (Strukturformel)

Kochen des entstandenen Hydrazinsalzes mit Kupfersulfatlösung (WY., *Soc.* **61**, 1047) oder Erhitzen in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure und Äthylnitrit (FEITLER, *Ph. Ch.* **4**, 75) in 3-Chlor-toluol überführen. Durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kupferchlorür erhält man 2.5-Dichlor-toluol (L., KL.; WY., *Soc.* **61**, 1049). — $C_7H_8NCl + HCl$. Tafeln (BEI., KU.); Blättchen (aus Alkohol) (L., KL.). — $C_7H_8NCl + HNO_3$. Blättchen. F: 183° (Zers.) (CL., ST.). 100 Tle. Wasser von 19° lösen 3,71 Tle. Salz (BEI., KU.).

5-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Acet-o-toluidid in Eisessig mit Chlor (LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 317) oder mit Natriumchlorat + Salzsäure unterhalb 20° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2499). Man versetzt eine heiße Lösung von 50 g Acet-o-toluidid in 100 g Eisessig mit dem doppelten Vol. kalten Wassers, kühlt auf 0° ab und fügt, in kleinen Portionen, 1 l 15%iger Chlorkalklösung hinzu (CLAUS, STAPELBERG, *A.* **274**, 286). Aus N-Chlor-[acet-o-toluidid] (S. 829) beim Erhitzen auf 160° oder Erwärmen der eisessigsauren Lösung auf 35—40° in Gegenwart eines Tropfens konz. Schwefelsäure (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 790). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 5-Chlor-2-amino-toluol (WYNNE, *Soc.* **61**, 1047). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 140° (L., KL.).

5-Chlor-2-[acetyl-chlor-amino]-toluol $C_9H_9ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-2-acetamino-toluol und mit Essigsäure angesäuerter Chlorkalklösung beim Schütteln (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 790). — Vier- oder sechsseitige Prismen (aus Petroläther). F: 66°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erhitzen in Eisessiglösung 3.5-Dichlor-2-acetamino-toluol.

5-Chlor-2-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{12}O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Chlor-[benzolsulfonsäure-o-toluidid] (S. 830) durch Umkrystallisieren aus Essigsäure (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 374). Aus Benzolsulfochlorid und 5-Chlor-2-amino-toluol (R., TH., C.). — F: 124—125°.

6-Chlor-2-amino-toluol, 3-Chlor-2-methyl-anilin (von v. JANSON, D. R. P. 107505; *C.* **1900** I, 1110, **o-Chlor-o-toluidin**, von P. COHN, *M.* **22**, 481, **6.2-Chlortoluidin** genannt) C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58; *C.* **1895** II, 530; v. JANSON, D. R. P. 107505; *C.* **1900** I, 1110; REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2499) mit Zinn + Salzsäure (P. COHN, *M.* **22**, 481; NOELTING, *B.* **37**, 1019). — Farbloses Öl. Kp: 242—244° (P. Co.); Kp_{760}: 245° (W., C.; N.). Mit Wasserdampf flüchtig (P. Co.). — Läßt sich durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Verkochen in 6-Chlor-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 359) überführen (N.). — $C_7H_8NCl + HCl$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzungspunkt: 250—252°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol (P. Co.). — $2C_7H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Tafeln (aus Wasser) (P. Co.). — $2C_7H_8NCl + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 252—256° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und heißem Wasser; unlöslich in Äther (P. Co.).

CH_3
Cl—⬡—NH_2

6-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Digerieren von 6-Chlor-2-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (P. COHN, *M.* **22**, 482; vgl. HÖNIG, *B.* **20**, 2417). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 154° (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58), 156—157° (P. C.), 156° (NOELTING, *B.* **37**, 1019), 157—159° (v. JANSON, D. R. P. 107505; *C.* **1900** I, 1110). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in heißem Wasser (P. C.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Gegenwart von $MgSO_4$ 6-Chlor-2-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1903) (P. C., *M.* **22**, 487).

6-Chlor-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 6-Chlor-2-amino-toluol (P. COHN, *M.* **22**, 484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (P. C.), 173° (NOELTING, *B.* **37**, 1019). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (P. C.).

1[1]-Chlor-2-amino-toluol, 2-Chlormethyl-anilin, 2-Amino-benzylchlorid, ω-Chlor-o-toluidin $C_7H_8NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Amino-benzylalkohol (Syst. No. 1855) mit 25 ccm Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3513). — Das Hydrochlorid geht durch Kalilauge in polymeres o-Benzylenimid $[C_7H_7N]_x$ (s. bei 2-Amino-benzylalkohol, Syst. No. 1855) über (G., P., *B.* **27**, 3514). Gibt beim Erhitzen mit Thioacetamid auf 100° 2-Methyl-4.5-benzo-1.3-thiazin $C_6H_4 \langle {N{=}C \cdot CH_3 \atop CH_2 \cdot S} \rangle$ (Syst. No. 4195) (G., P., *B.* **27**, 3519). Beim Erhitzen mit Thioharnstoff auf 140—150° entsteht 2-Amino-4.5-benzo-1.3-thiazin (o-Benzylenpseudothioharnstoff) $C_6H_4 \langle {NH{-}C{:}NH \atop CH_2 \cdot S} \rangle$ bezw. $C_6H_4 \langle {N{=}C \cdot NH_2 \atop CH_2 \cdot S} \rangle$ (Syst. No. 4278)

(G., P., *B.* **26**, 1030). Mit Benzoylchlorid entsteht 2-Benzamino-benzylchlorid (s. u.) (G., P., *B.* **27**, 3523). — $C_7H_8NCl + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (G., P., *B.* **27**, 3514).

1[1]-Chlor-2-acetamino-toluol, 2-Acetamino-benzylchlorid $C_9H_{10}ONCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Phosgen in Toluol auf die Chloroform-Lösung von N-[2-Acetamino-benzyl]-piperidin (Syst. No. 3038), neben Kohlensäure-dipiperidid (Syst. No. 3038) (Kühn, *B.* **33**, 2901). — Nadeln (aus Benzol). F: 114°.

1[1]-Chlor-2-benzamino-toluol, 2-Benzamino-benzylchlorid $C_{14}H_{12}ONCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 10 g salzsaurem 2-Amino-benzylchlorid in 30 ccm fast siedenden Benzoylchlorids (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 3523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. — Beim Erhitzen mit P_2S_5 auf 140—150° entsteht 2-Phenyl-4.5-benzo-1.3-thiazin $C_6H_4<\begin{matrix}N=C \cdot C_6H_5\\ CH_2 \cdot S\end{matrix}$ (Syst. No. 4199).

3.5-Dichlor-2-amino-toluol, 4.6-Dichlor-2-methyl-anilin (von Claus, Stapelberg, *A.* **274**, 292, asymm. o.p-Dichlor-o-toluidin genannt) $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dichlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 331) mit Zinn + Salzsäure (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1348). Durch Einw. von Chlor auf die Lösung von Acet-o-toluidid in Alkohol + Eisessig und Erhitzen des entstandenen 3.5-Dichlor-2-acetamino-toluols mit alkoh. Kalilauge (Claus, Stapelberg, *A.* **274**, 291, 292). Durch Behandeln einer Lösung von Acet-o-toluidid in Eisessig mit überschüssiger wäßriger Chlorkalklösung, Erwärmen des ausgeschiedenen 5-Chlor-2-[acetyl-chlor-amino]-toluols mit Eisessig und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und Verseifung des so gewonnenen 3.5-Dichlor-2-acetamino-toluols mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150° (Chattaway, Orton, *Soc.* **77**, 791; Co., Da., *Soc.* **78**, 1133). — F: 58—60° (Co., Da., *Soc.* **81**, 1349). — Liefert beim Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff 3.5-Dichlor-toluol (Bd. V, S. 296) (Wynne, Greeves, *Chem. N.* **72**, 58). Läßt sich durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kupferchlorür in 2.3.5-Trichlor-toluol (Bd. V, S. 299) überführen (Co., Da., *Soc.* **81**, 1329).

[Formel: CH_3, NH_2, Cl, Cl]

3.5-Dichlor-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 186°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (Claus, Stapelberg, *A.* **274**, 291).

3.5-Dichlor-2-[acetyl-chlor-amino]-toluol $C_9H_8ONCl_3 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3.5-Dichlor-2-acetamino-toluol in Eisessig mit überschüssiger n/2-Chlorkalklösung (Chattaway, Orton, *Soc.* **77**, 791). — Vierseitige Prismen (aus Petroläther). F: 78°.

4.5-Dichlor-2-amino-toluol, 4.5-Dichlor-o-toluidin $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dichlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 331) durch Reduktion (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1333). — Platten (aus Alkohol). F: 100—101°. — Gibt beim Ersatz der Aminogruppe durch Chlor 2.4.5-Trichlor-toluol (Bd. V, S. 299).

[Formel: CH_3, NH_2, Cl, Cl]

eso-Dichlor-2-methylamino-toluol $C_8H_9NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[eso-Dichlor-2-methyl-phenyl]-glycin (s. u.) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Hentschel, *J. pr.* [2] **60**, 83). — Öl. Kp: 258—259°. — $2C_8H_9NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

[eso-Dichlor-2-methyl-anilino]-essigsäure, N-[eso-Dichlor-2-methyl-phenyl]-glycin $C_9H_9O_2NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-o-Tolyl-glycin (S. 814) in rauchender Salzsäure suspendiert, durch Chlor (Hentschel, *J. pr.* [2] **60**, 83). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160—162°. Schwer löslich in verd. Salzsäure. Erhitzen über den Schmelzpunkt liefert CO_2 und eso-Dichlor-2-methylamino-toluol (s. o.).

3-Brom-2-amino-toluol, 6-Brom-2-methyl-anilin (von Nevile, Winther, *B.* **13**, 1945, m-Brom-o-toluidin 1.2.3 genannt) C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-2-nitro-toluol [das aus 5-Brom-6-nitro-3-amino-toluol (S. 878) durch Entamidierung erhalten wurde] mit Zinn + Salzsäure (Nevile, Winther, *B.* **13**, 1945). — Flüssig. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Brom behandelt 3.5-Dibrom-2-amino-toluol.

[Formel: CH_3, NH_2, Br]

4-Brom-2-amino-toluol, 5-Brom-2-methyl-anilin (von WROBLEWSKI, *A.* **188**, 177, und von NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 971, p-Brom-o-toluidin genannt) C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 333) (KÖRNER, *C. r.* **69**, 477; *Z.* **1869**, 636) mit Zinn + Salzsäure (HÜBNER, WALLACH, *A.* **154**, 298; BEILSTEIN, KUHLBERG, HEYNEMANN, *A.* **156**, 340; WROBLEWSKI, *A.* **188**, 177). — Blätter. F: 32° (HÜBNER, ROOS, *B.* **6**, 799). Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 253—257° (HÜ., WA.). — Läßt sich durch Diazotierung usw. in 2.4-Dibrom-toluol (Bd. V, S. 307) überführen (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 971). — $C_7H_8NBr + HCl$. Sechsseitige Tafeln (HÜ., R.). Krystallographisches: SCACCHI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 384. — $2C_7H_8NBr + H_2SO_4$. Schwer lösliche Blätter (HÜ., R.). — $C_7H_8NBr + HNO_3$. Lange Tafeln (HÜ., R.). 1000 Tle. Wasser lösen bei 11,5° 8,27 Tle. (WR.) und bei 17° 9 Tle. Salz (B., KU., HEY.).

(Formel: CH_3, NH_2, Br)

5-Brom-2-amino-toluol, 4-Brom-2-methyl-anilin (von WROBLEWSKI, *A.* **188**, 163; ALT, *A.* **252**, 320; NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 868, m-Brom-o-toluidin, von NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1946, m-Brom-o-toluidin 1.2.5, von MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 27, 5-Brom-o-toluidin genannt) C_7H_8NBr, s. nebensteh. Formel. *B.* Bei Reduktion von 5-Brom-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 333) mit Zinn + Salzsäure (GRETE, *A.* **177**, 248). Das Acetylderivat entsteht aus Acet-o-toluidid durch Einw. von Brom in Wasser (WROBLEWSKI, *A.* **188**, 162; NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 963) oder in wäßriger Essigsäure (WR., *A.* **192**, 206; ALT, *A.* **252**, 319); in Eisessig erhält man 5-Brom-2-amino-toluol neben dem Acetylderivat (ALT, *A.* **252**, 320; NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 868). Das Acetylderivat entsteht ferner durch Erhitzen von 5 g Acet-o-toluidid mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) und 15 ccm Salpetersäure (D: 1,398) im Wasserbade (VERDA, *G.* **32** II, 20; MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 27) oder durch Einw. von $KBr + KBrO_3$ + Salzsäure in wäßr. Alkohol (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **27**, 1479). Man verseift die Acetylverbindung mit alkoh. Kalilauge (WR., *A.* **188**, 163) oder mit siedender Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol (ALT). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (LE ROYER, *Z. Kr.* **20**, 263; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 385). F: 59,5° (ALT), 58° (NIE.). Kp: 240° (WR., *A.* **188**, 163). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (WR., *A.* **188**, 163). — Läßt sich durch Diazotierung und Verkochen der Diazoniumsalzlösung mit Alkohol in 3-Brom-toluol (Bd. V, S. 305) (WR., *A.* **188**, 164), durch Diazotierung und Zersetzung des Diazoniumperbromids mit Alkohol (WR., *A.* **188**, 186) oder Eisessig (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 963) in 2.5-Dibrom-toluol (Bd. V, S. 308), durch Diazotierung und Verkochen mit Wasser in 5-Brom-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 360) und 5-Brom-3-nitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 367) überführen (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 321; vgl. WR., *A.* **188**, 165). — $C_7H_8NBr + HCl$. Nadeln (aus Wasser) (WR., *A.* **188**, 163). — $C_7H_8NBr + HBr$. Perlmutterglänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 280°; sehr schwer löslich in siedendem Eisessig, leichter in Amylalkohol (NIE.). — $2C_7H_8NBr + H_2SO_4 + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (GR.). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (ALT). — $C_7H_8NBr + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 183°; 100 Tle. Wasser von 17° lösen 4,92 Tle. (WR., *A.* **188**, 163). — Oxalat $2C_7H_8NBr + C_2H_2O_4$. Nadeln (GR.).

(Formel: CH_3, NH_2, Br)

5-Brom-2-methylamino-toluol $C_8H_{10}NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-toluidin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 180). — Kp_{25}: 165°. — $C_8H_{10}NBr + HBr + Br_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methyl-o-toluidin und 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (F., *A.* **346**, 181). Rote Prismen. Zersetzungspunkt: 105°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Chloroform; bei längerem Erwärmen dieser Lösungen entsteht 3.5-Dibrom-2-amino-toluol. Verliert an der Luft Brom unter Bildung von bromwasserstoffsaurem 5-Brom-2-methylamino-toluol.

5-Brom-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine eisessigsaure Lösung von Dimethyl-o-toluidin unter Kühlung (MICHLER, SAMPAIO, *B.* **14**, 2172). Beim Erhitzen von 5 Tln. 5-Brom-2-amino-toluol mit 10 Tln. Methylalkohol und 8 Tln. Salzsäure auf 180—200° (M., S.). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 5-Brom-2-amino-toluol bei Gegenwart von Soda in wäßr. Lösung bei 100° (FRIES, *A.* **346**, 201). — Flüssig. Kp: 244—245° (M., S.), 246° (F.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (M., S.). — Liefert mit Braunstein und verd. Schwefelsäure in der Kälte N.N.N'.N'-Tetramethyl-o-tolidin (Syst. No. 1787) (M., S.). Addiert CH_3I nur langsam unter Bildung von Trimethyl-[4-brom-2-methyl-phenyl]-ammoniumjodid (S. 839) (F.). — $C_9H_{12}NBr + HBr + Br$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dimethyl-o-toluidin und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom in Eisessig (F., *A.* **346**, 204). Dunkelrote Nadeln. Mit Aceton oder Disulfit entsteht 5-Brom-2-dimethylamino-toluol; Essigsäure erzeugt 5-Brom-2-dimethylamino-toluol und 3.5-Dibrom-2-methylamino-toluol (F.). — $C_9H_{12}NBr + HBr + Br_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dimethyl-o-toluidin und 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig oder aus 1 Mol.-Gew. 5-Brom-2-dimethylamino-toluolhydrobromid und 1 Mol.-Gew. Brom (F., *A.* **346**, 205). Tafeln oder Prismen. F: 85°; zer-

setzt sich bei 140° unter Gasentwicklung; an der Luft beständig; mit Aceton oder Disulfit entsteht 5-Brom-2-dimethylamino-toluol (F.). — $2C_9H_{12}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Säulen. Zersetzungspunkt: 240° (F.).

Trimethyl-[4-brom-2-methyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{10}H_{15}NBrI = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Man kocht 5-Brom-2-amino-toluol mit 3½ Mol.-Gew. CH_3I, 3½ Mol.-Gew. Na_2CO_3 und der 25-fachen Gewichtsmenge Wasser 20 Stdn. lang, äthert aus, verdunstet den Äther und erhitzt den Rückstand mit 1,1 Tl. CH_3I und 0,3 Tln. MgO 20 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° (E. Fischer, Windaus, *B.* **33**, 1968). Eine bessere Ausbeute erhält man durch Stehenlassen von 2 g 5-Brom-2-dimethylamino-toluol mit 5 ccm CH_3I, ¼ g MgO und einer Spur Disulfit bei gewöhnlicher Temperatur (Fries, *A.* **346**, 201). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 180,5° (korr.) (E. F., W.).

5-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 5-Brom-2-amino-toluol. — *Darst.* Zu einer siedend heißen Lösung von 50 g Acet-o-toluidid in 500 ccm Alkohol gibt man eine Lösung von 66,55 g KBr in 200 ccm heißem Wasser, erhitzt fast zum Kochen, versetzt mit etwas mehr Salzsäure als zur Zersetzung des KBr erforderlich ist und rührt eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von 18,68 g $KBrO_3$ ein (Bogert, Hand, *Am. Soc.* **27**, 1479). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156—157° (Wroblewski, *A.* **168**, 162). Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser (Wr.). Wird von $KMnO_4$ zu 5-Brom-2-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1903) oxydiert (B., H.). — $C_9H_{10}ONBr + NaOH$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Äther (Cohen, Brittain, *Soc.* **73**, 161). — $C_9H_{10}ONBr + KOH$. Glasige Masse. Sehr leicht löslich in Äther (C., Br.).

Oxalsäure-[2-methyl-anilid]-[4-brom-2-methyl-anilid], N-[2-Methyl-phenyl]-N'-[4-brom-2-methyl-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{15}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben N.N'-Bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-oxamid bei Einw. von Brom auf überschüssiges Oxalsäure-di-o-toluidid in Eisessig (Taussig, *M.* **25**, 380). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, nicht ganz unlöslich in Wasser. — Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali zu 5-Brom-2-amino-toluol, Oxalsäure und o-Toluidin verseift.

Oxalsäure-bis-[4-brom-2-methyl-anilid], N.N'-Bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-di-o-toluidid und 2 Mol.-Gew. Brom in siedendem Eisessig (Ta., *M.* **25**, 378). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 254—255°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, löslich in Benzol und Toluol, schwerer löslich in Eisessig und Alkohol. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kali in 5-Brom-2-amino-toluol und Oxalsäure zerlegt.

5-Brom-2-[acetyl-brom-amino]-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von etwas überschüssiger unterbromiger Säure auf eine Suspension von 5-Brom-2-acetamino-toluol in verd. Kaliumdicarbonat-Lösung bei 0° (Chattaway, Orton, *Soc.* **77**, 794). — Gelbe, rechtwinklige Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 91°. — Gibt beim Erhitzen für sich auf 110—120° oder mit Wasser auf 100° oder mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° 3.5-Dibrom-2-acetamino-toluol (S. 840).

5-Brom-2-thionylamino-toluol $C_7H_6ONBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N{:}SO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-2-amino-toluol mit Thionylchlorid und Benzol (Michaelis, *A.* **274**, 231). — Prismen oder Rhomboeder (aus Ligroin). F: 50°.

6-Brom-2-amino-toluol, 3-Brom-2-methyl-anilin C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Brom-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 333) mit $SnCl_2$ und Salzsäure (Noelting, *B.* **37**, 1022). — Gelbes Öl. Kp: 253—255°. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen in 6-Brom-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 360) überführen. — Sulfat. Weiße Blättchen. F: 256°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Br links und NH_2 rechts]

6-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure (Noelting, *B.* **37**, 1022). — Weiße Nadeln. F: 158° (N.), 154—155° (Cohen, Miller, *Soc.* **85**, 1627).

6-Brom-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 176° bis 177° (C., M., *Soc.* **85**, 1627).

Phosphorsäure-tris-[x-brom-2-methyl-anilid] $C_{21}H_{21}ON_3Br_3P = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_3PO$. *B.* Durch Erhitzen von Phosphorsäure-tri-o-toluidid mit wenig Wasser und überschüssigem Brom (Rudert, *B.* **26**, 567). — Nadeln (aus Eisessig). F: 253°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Chloroform, etwas leichter in siedendem Eisessig und Aceton.

1¹-Brom-2-amino-toluol, 2-Brommethyl-anilin, 2-Amino-benzylbromid, ω-Brom-o-toluidin $C_7H_8NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 1-stdg. Erhitzen von 15 g 2-Amino-benzylalkohol (Syst. No. 1855) mit 40 ccm rauchender Bromwasser-

stoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3513). — $C_7H_8NBr + HBr$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Mit Kalilauge entsteht polymeres o-Benzylenimid $(C_7H_7N)_x$ (s. bei 2-Amino-benzylalkohol, Syst. No. 1855). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-4.5-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4<\begin{matrix}N=C\cdot CH_3\\ CH_2\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 4195).

3.5-Dibrom-2-amino-toluol, 4.6-Dibrom-2-methyl-anilin (von CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 69, o.p-Dibrom-o-toluidin genannt) $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf (2 Mol.-Gew.) in die salzsaure Lösung von o-Toluidin (WROBLEWSKI, *A.* **166**, 187). Beim Bromieren von o-Toluidin in alkoholischer oder ätherischer Lösung (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 966). Beim Bromieren von o-Toluidin in Eisessig (MÖHLAU, OEHMIDEN, *J. pr.* [2] **24**, 477, 478). Durch Bromieren von 1 Mol.-Gew. o-Toluidin, gelöst in Eisessig, mit 2 Mol-Gew. Brom unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat (FRIES, *A.* **346**, 165). Beim Bromieren von 5-Brom-2-amino-toluol (BECK; vgl. CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 69). Das Acetylderivat entsteht beim Erhitzen von 5-Brom-2-[acetyl-brom-amino]-toluol mit Wasser auf 100° oder mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 794). 3.5-Dibrom-2-acetamino-toluol entsteht ferner beim Kochen von 3.5-Dibrom-2-bromacetamino-toluol (s. u.) mit überschüssigem alkoholischem Kali (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] **38**, 289). 3.5-Dibrom-2-amino-toluol entsteht auch beim Eintragen von Brom in die wäßr. Lösung der 3-Brom-2-amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) (CL., I., *A.* **265**, 69). — Nadeln. F: 50° (WR.; MÖ., OE., *J. pr.* [2] **24**, 478; CL., I.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (WR.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (WR.). Bildet Salze nur mit konz. Mineralsäuren (N., WIN.). — Läßt sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoh. Lösung und Destillation mit Wasserdampf in 3.5-Dibrom-toluol (Bd. V, S. 308), durch Diazotierung und Zersetzung des Diazoniumperbromids mit Eisessig in 2.3.5-Tribrom-toluol (Bd. V, S. 309) überführen (N., WIN., *B.* **13**, 966, 974). — $C_7H_7NBr_2 + HBr + Br_2$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem 3.5-Dibrom-2-amino-toluol und überschüssigem Brom in Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 165). Dunkelrote Prismen. Verliert gegen 120° Brom, schmilzt bei 240° unter Zersetzung; verliert an der Luft Brom unter Bildung von bromwasserstoffsaurem 3.5-Dibrom-2-amino-toluol (F.). — $2C_7H_7NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (A., WID.). Krystallisiert mit $1^1/_2 H_2O$ (CL., I.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (CL., I.).

3.5-Dibrom-2-methylamino-toluol $C_8H_9NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man löst 12,1 g Methyl-o-toluidin in 60 ccm Eisessig, versetzt mit 32 g Brom und erwärmt im Wasserbade bis zur Lösung (FRIES, *A.* **346**, 180). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man eine Lösung von 13,4 g Dimethyl-o-toluidin in 40 ccm Eisessig mit 32 g Brom versetzt, das entstehende Perbromid durch Anwärmen in Lösung bringt und dann wasserfreies Natriumacetat bis zur Entfärbung hinzufügt (F., *A.* **346**, 202). — Öl. Kp_{50}: 185—187°. — $C_8H_9NBr_2 + HBr$. Tafeln (aus Eisessig). Zersetzungspunkt: 220°. Sehr wenig löslich in Eisessig. — $C_8H_9NBr_2 + HBr + Br_2$. *B.* Aus 5-Brom-2-methylamino-toluol und 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig oder aus 3.5-Dibrom-2-methylamino-toluol-hydrobromid und 1 Mol.-Gew. Brom (FRIES, *A.* **346**, 181). Prismen. F: 142°. Leicht löslich in heißem Eisessig und heißem Chloroform. Verliert an der Luft rasch Brom unter Bildung von $C_8H_9NBr_2 + HBr$. Bei vorsichtiger Behandlung der Lösung in Eisessig mit wenig Wasser erhält man 3.5-Dibrom-2-amino-toluol.

3.5-Dibrom-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Methylierung von 3.5-Dibrom-2-amino-toluol oder von 3.5-Dibrom-2-methylamino-toluol mit Dimethylsulfat und Soda (FRIES, *A.* **346**, 203). — Öl. Kp_{751}: 277°. — Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht bromwasserstoffsaures 3.5-Dibrom-2-methylamino-toluol. — $C_9H_{11}NBr_2 + HBr + Br_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-dimethylamino-toluol und 1 Mol.-Gew. Brom in mit konz. Bromwasserstoffsäure versetztem Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 205). Gelbrote Krystalle. F: 112°. Liefert mit Wasser 3.5-Dibrom-2-methylamino-toluol.

3.5-Dibrom-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-2-[acetyl-brom-amino]-toluol mit Wasser auf 100° oder mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 794). Aus 3.5-Dibrom-2-amino-toluol und Acetylchlorid (CH., O., *B.* **33**, 2399). — Nadeln. F: 205°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

3.5-Dibrom-2-bromacetamino-toluol $C_9H_8ONBr_3 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von 32 g Brom in 10 g auf 160° erhitztes Acet-o-toluidid (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] **38**, 287). Aus 3.5-Dibrom-2-amino-toluol und Bromacetylchlorid (A., W.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 207°; schwer löslich, selbst in kochendem Alkohol, etwas leichter in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und $CHCl_3$. — Liefert beim Kochen

mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali 1.4-Bis-[4.6-dibrom-2-methyl-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) und mit überschüssigem alkoh. Kali 3.5-Dibrom-2-amino-toluol. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Glykolsäure-[4.6-dibrom-2-methyl-anilid]. Beim Kochen mit Silberacetat in Eisessig oder Erhitzen mit Acetamid auf 150—170° entsteht Acetylglykolsäure-[4.6-dibrom-2-methyl-anilid].

3.5-Dibrom-2-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{11}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 3.5-Dibrom-2-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (A., W., *J. pr.* [2], **38**, 290). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3.5-Dibrom-2-glykoloylamino-toluol, Glykolsäure-[4.6-dibrom-2-methyl-anilid] $C_9H_9O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Acetylglykolsäure-[4.6-dibrom-2-methyl-anilid] mit sehr verd. Kalilauge (A., W., *J. pr.* [2] **38**, 294). Bei längerem Kochen von 3.5-Dibrom-2-bromacetamino-toluol (S. 840) mit Sodalösung (A., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Ziemlich leicht löslich in verd. Kalilauge, sehr leicht in Alkohol.

Acetylglykolsäure-[4.6-dibrom-2-methyl-anilid] $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-bromacetamino-toluol bei allmählichem Erhitzen mit Acetamid auf 150—170° oder beim Kochen mit Silberacetat in Eisessig (A., W., *J. pr.* [2] **38**, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. — Liefert mit verd. Kalilauge oder beim Kochen mit geringer Menge verd. Salzsäure Glykolsäure-[4.6-dibrom-2-methyl-anilid]. Bei anhaltendem Kochen mit überschüssiger Salzsäure entstehen 3.5-Dibrom-2-amino-toluol, Essigsäure und Glykolsäure.

3.5-Dibrom-2-[acetyl-brom-amino]-toluol $C_9H_8ONBr_3 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von unterbromiger Säure auf eine Suspension von 3.5-Dibrom-2-acetamino-toluol in verd. $KHCO_3$-Lösung unterhalb 0° (Chattaway, Orton, *Soc.* **77**, 794). — Gelbe, vierseitige Platten (aus Ligroin). F: 120°.

3.5-Dibrom-2-nitramino-toluol, 4.6-Dibrom-2-methyl-phenylnitramin $C_7H_6O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot NO_2$, s. Syst. No. 2219.

3.5-Dibrom-2-chlornitramino-toluol, 4.6-Dibrom-2-methyl-phenylchlornitramin $C_7H_5O_2N_2ClBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NCl \cdot NO_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-nitramino-toluol (Syst. No. 2219) durch verdünnte wäßrige Chlorkalklösung in Eisessig oder durch Chlor in alkal. Lösung (Orton, *Soc.* **81**, 968). — Prismen. Schmilzt bei 60° zu roter Flüssigkeit.

4.5-Dibrom-2-amino-toluol, 4.5-Dibrom-2-methyl-anilin, 4.5-Dibrom-o-toluidin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4.5-Dibrom-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 335) mit Zinn + Salzsäure (Wroblewski, *A.* **168**, 184) oder mit Eisen + Essigsäure (Nevile, Winther, *B.* **13**, 970). — Blättchen. F: 95° (Wr.), 96,8—98° (N., Wi.). Leicht löslich in Alkohol (Wr.). — Läßt sich durch Diazotierung und Zersetzung des Diazoniumperbromids mit Eisessig in 2.4.5-Tribrom-toluol (Bd. V, S. 309) überführen (N., Wi., *B.* **14**, 417).

[Formel: CH_3, NH_2, Br, Br]

4-Jod-2-amino-toluol, 5-Jod-2-methyl-anilin C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Jod-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 337) (Beilstein, Kuhlberg, Heynemann, *A.* **156**, 338). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 48—49°. Siedet unter starker Zersetzung bei 273°. — $C_7H_8NI + HNO_3$. Blättchen (aus Wasser). 1000 Tle. Wasser von 16° lösen 9,5 Tle. Salz.

[Formel: CH_3, NH_2, I]

5-Jod-2-amino-toluol, 4-Jod-2-methyl-anilin C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10 g 5-Jod-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 337) in Wasser und einer mit NH_3 übersättigten Lösung von 100 g $FeSO_4$ in 500 ccm Wasser bei 60—70° (Artmann, *M.* **26**, 1097). Aus o-Toluidin und Jod in Gegenwart von $CaCO_3$, etwas Äther und Wasser auf dem Dampfbade (Wheeler, Liddle, *Am.* **42**, 501). Durch Einwirkung von Chlorjod auf Acet-o-toluidid (Fichter, *J. pr.* [2] **74**, 313) in Eisessig (Willgerodt, Heusner, *B.* **40**, 4078) und Verseifung des entstandenen 5-Jod-2-acetamino-toluols (F.) mit alkoholischer Salzsäure (Wi., H.). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Gasolin). F: 88° (F.), 90—91° (Wh., L.), 91—92° (A.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (Wh., L.). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin (A.). — Läßt sich durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsulfatlösung mit KI in 2.5-Dijod-toluol überführen (Bd. V, S. 316) (Wh., L.). — $C_7H_8NI + HCl$. Weiße Nadeln (aus HCl-haltigem Wasser). Löslich in Alkohol und in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (A.). — $C_7H_8NI + HNO_3$. Viereckige Schüppchen (A.).

[Formel: CH_3, NH_2, I]

Phenyl-[4-amino-3-methyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{13}H_{14}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot [I(C_6H_5) \cdot OH] \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Chlorid entsteht durch Verseifen des Phenyl-[4-acetamino-3-methyl-phenyl]-jodoniumchlorids (s. u.) mit alkoh. Salzsäure im Wasserbade (WILLGERODT, HEUSNER, *B.* **40**, 4081). — Die freie Base ist nur in wäßr. Lösung durch Fällen des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser erhalten. — Salze. $C_{13}H_{13}NI \cdot Cl + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Beginnt bei ca. 150° sich zu zersetzen; F: 255° (Schwarzfärbung). — $C_{13}H_{13}NI \cdot Br$. Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 175°. — $C_{13}H_{13}NI \cdot I$. Gelbliche Nadeln. F: 169°. — $(C_{13}H_{13}NI)_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich unter Aufschäumen bei 155°. — $2C_{13}H_{13}NI \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Beginnt bei ca. 120° sich dunkel zu färben. F: 157° (Aufschäumen und Schwarzfärbung).

5-Jod-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-2-amino-toluol und Essigsäureanhydrid (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 502) in Äther (ARTMANN, *M.* **26**, 1100). Aus Acet-o-toluidid durch Chlorjod (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 313) in Eisessig (WILLGERODT, HEUSNER, *B.* **40**, 4078). Aus [4-Jod-2-methyl-phenyl]-harnstoff (s. u.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., *M.* **26**, 1103). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161—162° (A.), 168° (F.), 169° (WH., L.), 169,5 (WI., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (A.). — Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte Lösung in Eisessig entsteht 4-Acetamino-3-methyl-phenyljodidchlorid (s. u.) (WI., H.).

5-Jodoso-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_3(IO) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte Lösung von 5-Jod-2-acetamino-toluol in Eisessig bildet sich 4-Acetamino-3-methyl-phenyljodidchlorid (s. u.); dieses wird durch längere Einw. von sehr verd. Sodalösung unter guter Kühlung in 5-Jodoso-2-acetamino-toluol übergeführt (WILLGERODT, HEUSNER, *B.* **40**, 4079, 4080). — Fast weiß. Zersetzt sich sehr schnell bereits bei Zimmertemperatur. — Salzsaures Salz, 4-Acetamino-3-methyl-phenyljodidchlorid $C_9H_{10}N \cdot ICl_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 109°.

Phenyl-[4-acetamino-3-methyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{15}H_{16}O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_3[I(C_6H_5) \cdot OH] \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Jodobenzol (Bd. V, S. 218), 5-Jodoso-2-acetamino-toluol, Ag_2O und Wasser (WILLGERODT, HEUSNER, *B.* **40**, 4080). — Die freie Base ist nur in Lösung bekannt. — Salze. $C_{15}H_{15}ONI \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 179°. — $C_{15}H_{15}ONI \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 173,5°. — $C_{15}H_{15}ONI \cdot I$. Rötlichbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°. — $(C_{15}H_{15}ONI)_2Cr_2O_7$. Rötlichbraun. Beginnt bei 65° sich zu zersetzen. — $2C_{15}H_{15}ONI \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle. Beginnt bei 100° unter Rotfärbung sich zu zersetzen und schmilzt unter Aufschäumen bei 135°.

5-Jod-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Jod-2-amino-toluol und Thiobenzoesäure (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 502). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Unlöslich in Wasser.

[4-Jod-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_9ON_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man löst 15 g o-Tolyl-harnstoff, 32 g KI, 21 g KIO_3 in 600 ccm siedendem Wasser und gibt 120 ccm konz. Salzsäure hinzu (ARTMANN, *M.* **26**, 1091). Aus 5 g o-Tolyl-harnstoff in heißem Alkohol, 5 g HgO und 8 g Jod in Alkohol bei 70—75° (A., *M.* **26**, 1094). Aus 5 g 5-Jod-2-amino-toluol in 20 g Eisessig und einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumcyanat unter Wasserkühlung (A., *M.* **26**, 1101). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218—219°. Zersetzt sich gleich nach dem Schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Pyridin und Alkohol, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

N-[4-Jod-2-methyl-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_{10}H_{11}O_2N_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Jod-2-methyl-phenyl]-harnstoff und Acetylchlorid in Pyridin (A., *M.* **26**, 1104). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 234—235°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Pyridin und Eisessig.

5-Jod-2-[acetyl-chlor-amino]-toluol $C_9H_{10}ONClI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium auf die Lösung von 5-Jod-2-acetamino-toluol in Eisessig unter Eiskühlung (WILLGERODT, HEUSNER, *B.* **40**, 4084). — Krystalle. Beginnt bei 85° unter Braunfärbung sich zu zersetzen und schmilzt dann bei 92°. Sehr leicht zersetzlich.

6-Jod-2-amino-toluol, 3-Jod-2-methyl-anilin $C_7H_8NI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Jod-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 337) durch Reduktion (COHEN, MILLER, *Soc.* **65**, 1627) mit $SnCl_2$ + Salzsäure (NOELTING, *B.* **37**, 1024). — Öl. — Läßt sich durch Ersatz der Aminogruppe durch Jod in 2,6-Dijod-toluol (Bd. V, S. 317) überführen (C., M.). Durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Verkochen erhält man 6-Jod-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 364) (N.). — Hydrochlorid. Platten (C., M.). F: 254° (Zers.) (N.).

3-Jod-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 166° (N., *B.* **37**, 1024).

3.5-Dibrom-4-jod-2-amino-toluol, 4.6-Dibrom-5-jod-2-methyl-anilin (von WROBLEWSKI, *A.* **192**, 212, Dibromjodtoluidin $C_7H_4Br_2INH_2$ genannt) $C_7H_6NBr_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dibrom-4-jod-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 339) mit Zinn und Salzsäure (WROBLEWSKI, *A.* **192**, 210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. — Wird von Natriumamalgam in o-Toluidin übergeführt. Läßt sich durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsulfatlösung mit Jodwasserstoffsäure in 3.5-Dibrom-2.4-dijod-toluol (Bd. V, S. 317) überführen.

3.5-Dibrom-4-jod-2-acetamino-toluol $C_9H_8ONBr_2I = CH_3 \cdot C_6HBr_2I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-jod-2-amino-toluol und Acetylchlorid (W., *A.* **192**, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°.

5-Nitroso-2-amino-toluol, 4-Nitroso-2-methyl-anilin $C_7H_8ON_2$ (Formel I) bezw. seine Derivate der Formel $CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot NH \cdot R$ sind desmotrop mit Toluchinon-imid-(1)-oxim-(4) (Formel II) bezw. dessen Derivaten der Formel $CH_3 \cdot C_6H_3(:N \cdot OH):N \cdot R$, Bd. VII, S. 648, 649.

3-Nitro-2-amino-toluol, 6-Nitro-2-methyl-anilin (von LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 243, m-Nitro-o-toluidin $CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:3$, von GRELL, *B.* **26**, 2565, 3-Nitro-o-toluidin, von BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1259, o-Nitro-o-toluidin, von COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1127, und HOLLEMAN, *R.* **27**, 455, 3-Nitro-2-toluidin genannt) $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetylderivat entsteht neben dem Acetylderivat des 5-Nitro-2-amino-toluols beim Eintragen von 40 g Acet-o-toluidid in ein durch Eis gekühltes Gemisch von 150 g rauchender Salpetersäure und 50 g Eisessig; man kocht das Reaktionsprodukt einige Minuten in alkoh. Lösung mit der zur Verseifung berechneten Menge wäßr. Kalilauge, wodurch nur das Acetylderivat des 5-Nitro-2-amino-toluols verseift wird; das Acetylderivat des 3-Nitro-2-amino-toluols verseift man alsdann durch Kochen mit konz. Salzsäure (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 240). 3-Nitro-2-amino-toluol entsteht neben 5-Nitro-2-amino-toluol auch bei der Umlagerung von o-Tolylnitramin (o-Diazotoluolsäure) (Syst. No. 2219) durch Mineralsäuren (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1259). 3-Nitro-2-amino-toluol entsteht aus 5-Nitro-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) durch Abspaltung der Sulfogruppe (NIETZKI, POLLINI, *B.* **23**, 139; GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 105; vgl. HOLLEMAN, *R.* **27**, 455). — *Darst.* Man trägt 15 g gepulverten Acet-o-toluidids allmählich in ein Gemisch von 50 g rauchender Salpetersäure und 18 g Eisessig bei ca. 15° ein, läßt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, setzt dann Wasser hinzu, versetzt den abfiltrierten Niederschlag mit 40 ccm konz. Salzsäure und destilliert mit Wasserdampf, wobei 3-Nitro-2-amino-toluol übergeht, während 5-Nitro-2-amino-toluol in der salzsauren Lösung zurückbleibt (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1127; vgl. REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2498). — Orangegelbe Prismen (aus 45%igem Alkohol). F: 97° (L., W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (L., W.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.3-Diamino-toluol (Syst. No. 1778) (L., *A.* **228**, 243). Durch Diazotierung mit Salpetrigsäureester in der Wärme unter Zusatz von Schwefelsäure erhält man m-Nitro-toluol (Bd. V, S. 321) (L., W.). Durch Behandlung mit salpetriger Säure und Kupferoxydul entsteht 2.3-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) (GRELL, *B.* **23**, 2565).

3-Nitro-2-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben 5-Nitro-2-methylamino-toluol bei der Umlagerung des Methyl-o-tolyl-nitramins (S. 832) durch Mineralsäuren (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1259). — Gelbrotes Öl.

Nach GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 98, 103, entsteht bei der Nitrierung von Methyl-o-toluidin mit Salpeterschwefelsäure neben 4-Nitro-2-methylamino-toluol (S. 844) in sehr geringer Menge eine bei 48° schmelzende Verbindung, die vielleicht 3-Nitro-2-methylamino-toluol ist.

3-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* und *Darst.* s. im Artikel 3-Nitro-2-amino-toluol. — Krystallkörner. F: 158°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 241).

4-Nitro-2-amino-toluol, 5-Nitro-2-methyl-anilin (von O. FISCHER, TROST, *B.* **28**, 3085, **p-Nitro-o-toluidin**, von GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 451, **4-Nitro-2-toluidin**, von ERRERA, MALTESE, *G.* **35** II, 379, und WILLGERODT, KOK, *B.* **41**, 2077, **4-Nitro-o-toluidin** genannt) $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) mit der berechneten Menge Zinnchlorür und einer alkoholischen Lösung von Salzsäure (ANSCHÜTZ, HEUSLER, *B.* **19**, 2161). Neben 2-Nitro-4-amino-toluol, beim Behandeln von 2.4-Dinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Wärme (LIMPRICHT, *B.* **18**, 1401; GRAEFF, *A.* **229**, 343). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. o-Toluidin in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch aus der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,478) und dem doppelten Gewicht konzentrierter Schwefelsäure, unter Kühlung mit Kältegemisch (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 265, 268), neben etwas 6-Nitro-2-amino-toluol und geringen Mengen 5-Nitro-2-amino-toluol (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1013). Durch Nitrieren einer Lösung von Acet-o-toluidid in 20 Tln. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure und Verseifen der Acetylverbindung (N., COL., *B.* **17**, 265). Neben 3-Nitro-2-amino-toluol durch Nitrieren von Phthalyl-o-toluidin (Syst. No. 3210) und Verseifen der gebildeten Phthalylnitrotoluidine mit alkoh. Ammoniak bei 100° (STAEDEL, *A.* **225**, 385). Beim Erhitzen von 6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit konz. Schwefelsäure auf 200° (ERRERA, MALTESE, *G.* **35** II, 379). Bei mäßigem Erwärmen von 2.4-Diamino-toluol (Syst. No. 1778) mit einer wäßr. Lösung von Na_2O_2 (O. FISCHER, TROST, *B.* **29**, 3085). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 30 g o-Toluidin in 450 g konz. Schwefelsäure bei 0° mit einem Gemisch von 28 g 63%iger Salpetersäure und 100 g Schwefelsäure, rührt 1—2 Stdn., gießt auf 600 g Eis, preßt das ausgeschiedene Sulfat ab, verrührt mit Wasser, zu einem Brei, zersetzt mit Alkali und krystallisiert die Base aus Alkohol um (ULLMANN, GRETHER, *B.* **35**, 337; vgl. SCHIFF, VANNI, *A.* **268**, 322). Man versetzt eine auf 5° gekühlte Lösung von 1 Tl. o-Toluidin in 10 Tln. konz. Schwefelsäure allmählich mit 1 Tl. gepulvertem KNO_3, so daß die Temperatur bei 10° erhalten wird, gibt schließlich einige Kubikzentimeter rauchender Salpetersäure hinzu, gießt die Lösung auf Eis, löst das ausgeschiedene Sulfat in Wasser, zersetzt mit Na_2CO_3, filtriert die Base ab und krystallisiert sie aus Alkohol um (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1333).

Gelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 89; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 385). Schmeckt süß (N., COL.). F: 104—105° (A., H.), 107° (N., COL.; U., GR.; STADEN, *J. pr.* [2] **65**, 249; WI., KOK), 109° (STAEDEL). D^{15}: 1,365 (J.). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Wasser (N., COL.). — Liefert bei der Reduktion in konzentrierter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam unter Kühlung 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216); bei weiterer Einw. von Natriumamalgam in Alkohol entstehen 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) und 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-hydrazobenzol (Syst. No. 2083) (LI., *B.* **18**, 1405, 1406; GRAEFF, *A.* **229**, 344, 350). 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azoxybenzol wurde auch durch Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44045; *Frdl.* **2**, 436) oder mit Zinnoxydulnatron gewonnen (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1016). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.4-Diamino-toluol (Syst. No. 1778) (N., COL., *B.* **17**, 268). Geschwindigkeit der Reduktion durch $SnCl_2$ + Salzsäure: GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 451. 4-Nitro-2-amino-toluol läßt sich durch Diazotierung und Verkochen mit Alkohol in 4-Nitrotoluol (Bd. V, S. 323) überführen (LI., *B.* **18**, 1401). Durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und Erwärmen der Lösung bis zum Sieden erhält man 4-Nitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 365) und 6-Nitro-indazol (Syst. No. 3473) (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **23**, 3636; vgl. N., COL., *B.* **17**, 269). — Bei der Einw. von Formaldehyd auf salzsaures 4-Nitro-2-amino-toluol in alkoh. Lösung entsteht eine bei 181—183° schmelzende Verbindung (I. G. Farbenindustrie, Privat.-Mitt.). Darstellung gelber Baumwollfarbstoffe durch Verschmelzen von 4-Nitro-2-amino-toluol mit Benzidin und Schwefel: Chem. Fabr. WEILER-TER-MEER, D. R. P. 163001; *C.* **1905** II, 999; mit m-Diaminen bezw. ihren Derivaten und Schwefel: BAYER & Co., D. R. P. 201834, 201836; *C.* **1908** II, 1141, 1142. Zur Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen vgl. ferner: *Schultz, Tab.* No. 72.

$C_7H_8O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Wird oberhalb 100° gelb, schwärzt sich bei 200°. F: 230° (Zers.) (WI., KOK). — $C_7H_8O_2N_2 + HBr$. Rötliche Krystalle (aus heißer Bromwasserstoffsäure). In Wasser leicht löslich (STADEN). — $2C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Gelbliche Blätter (N., COL.). — $C_7H_8O_2N_2 + H_3PO_4$. Schuppen. Wird schon durch kaltes Wasser in seine Bestandteile zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262).

4-Nitro-2-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen seines Acetylderivates (S. 845) mit konz. Salzsäure (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 100). Durch Nitrieren von Methyl-o-toluidin in Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung, neben geringen Mengen eines Isomeren vom Schmelzpunkt 48° (G., B., *A.* **304**, 98). Durch Erhitzen von 10 g 4-Nitro-2-amino-toluol mit 13 g Methyljodid, 3 g Natriumhydroxyd und 15 ccm absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120°, neben 4-Nitro-

2-dimethylamino-toluol (G., B., *A.* **304**, 99). — Rote Blättchen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 107,5°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer in Alkohol und Ligroin. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Wird durch Wasser sofort zerlegt. — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Prismen.

4-Nitro-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-o-toluidin in schwefelsaurer Lösung mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (Gnehm, Blumer, *A.* **304**, 107; Rohde, *Z. El. Ch.* 7, 329). Beim Erhitzen von 10 g 4-Nitro-2-amino-toluol mit 13 g Methyljodid, 3 g Natriumhydroxyd und 15 ccm absol. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100°, neben 4-Nitro-2-methylamino-toluol (G., B., *A.* **304**, 99). Beim Erhitzen des Hydrobromids des 4-Nitro-2-amino-toluols mit Methylalkohol auf 100°, neben Trimethyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-ammoniumbromid (s. u.); man löst das Produkt in viel Wasser und schüttelt mit Äther, worin sich die tertiäre Base löst, während das quartäre Ammoniumsalz in der wäßr. Lösung bleibt (Staden, *J. pr.* [2] **65**, 249). — Gelbrotes, bei starker Kühlung erstarrendes Öl. F: 14° (St.). Kp: 280° (Zers.) (G., B.); Kp_{77}: 184° (St.); Kp_{30}: 178°. Leicht löslich in organischen Mitteln und in Säuren (Möhlau, Klimmer, Kahl, *C.* **1902** II, 377). — Liefert bei elektrochemischer Reduktion in alkalischer, wäßrig-alkoholischer Lösung 3.3'-Bis-dimethylamino-4.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) und schließlich 3.3'-Bis-dimethylamino-4.4'-dimethyl-hydrazobenzol (Syst. No. 2083) (K.). — Hydrochlorid. Gelbe Blättchen. F: 192° (G., B.).

Trimethyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-ammoniumbromid $C_{10}H_{15}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_3Br$. *B.* Aus dem Hydrobromid des 4-Nitro-2-amino-toluols und 3 Mol.-Gew. Methylalkohol bei 100° (Staden, *J. pr.* [2] **65**, 251). Aus dem Hydrobromid des 4-Nitro-2-dimethylamino-toluol und Methylalkohol bei 100° (St.). — Schwach gelbliche oder farblose Tafeln (aus Wasser). In Wasser leicht löslich. — Gibt mit Ag_2O oder PbO in Wasser die freie Base, die beim Erhitzen der wäßr. Lösung unter Bildung von 4-Nitro-2-dimethylamino-toluol zerfällt.

4-Nitro-2-äthylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Nitrieren von 36 g Äthyl-o-toluidin in schwefelsaurer Lösung mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (Mac Callum, *Soc.* **67**, 247). — *Darst.* Man vermischt eine Lösung von 13,5 g Äthyl-o-toluidin in 200 g konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch von 10 g 63%iger Salpetersäure und 50 g Schwefelsäure bei 0°, gießt auf Eis und scheidet durch Zusatz von $NaNO_3$ das 4-Nitro-2-äthylamino-toluol als Nitrat aus (Ullmann, Mühlhauser, *B.* **35**, 329). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82° (Mac C.).

4-Nitro-2-diäthylamino-toluol $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Nitrieren von Diäthyl-o-toluidin in schwefelsaurer Lösung mit Salpeterschwefelsäure bei 0° bis 4° (Ullmann, Mühlhauser, *B.* **35**, 335; Möhlau, Klimmer, Kahl, *C.* **1902** II, 378). — Gelbes Öl. Kp: 283° (Mö., Kl., Ka.); $Kp_{727,6}$: 295—297° (geringe Zersetzung) (U., Mü.). Mit Wasserdampf flüchtig (Mö., Kl., Ka.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (U., Mü.) und in Säuren (Mö., Kl., Ka.).

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-nitro-2-amino-toluol] $C_{16}H_{15}O_4N_4Cl_3 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH]_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und 4-Nitro-2-amino-toluol in siedendem Benzol (Wheeler, Jordan, *Am. Soc.* **31**, 940). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 142—143°. Leicht löslich in CCl_4, Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig.

3-[5-Nitro-2-methyl-phenyliminomethyl]-d-campher bezw. 3-[5-Nitro-2-methyl-anilinomethylen]-d-campher, „Nitrotolylcamphoformenamin" $C_{18}H_{22}O_3N_2$ = $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH \cdot CH:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-toluol mit Campheryl-(3)-glyoxylsäure (Bd. X, S. 796) in alkoh. Lösung unter Druck auf 150° (Tingle, Hoffman, *Am.* **34**, 231, 251). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°.

4-Nitro-2-formamino-toluol $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CHO$. Gelbliche Prismen (aus heißem Wasser). F: 178—179°; schwer löslich in heißem Wasser (Geigy & Co., D. R. P. 138839; *C.* **1903** I, 427). Verwendung zur Darstellung braungelber Schwefelfarbstoffe: Geigy; Bayer & Co., D. R. P. 201834; *C.* **1908** II, 1141.

4-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-2-amino-toluol mit $1^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid (Noelting, Collin, *B.* **17**, 269). Beim Nitrieren von Acet-o-toluidid in 20 Tln. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure (N., C., *B.* **17**, 265). — Gelblichweiße Nadeln. F: 150—151°.

4-Nitro-2-[acetyl-methyl-amino]-toluol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung einer Lösung von N-Methyl-[acet-o-toluidid] in Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (Gnehm, Blumer, *A.* **304**, 99). Beim Erhitzen

einer Lösung von 4-Nitro-2-methylamino-toluol in Eisessig mit Essigsäureanhydrid zum gelinden Sieden (G., *B.*, *A.* **304**, 102). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 119°.

4-Nitro-2-[acetyl-äthyl-amino]-toluol $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 4-Nitro-2-äthylamino-toluol in wenig Eisessig mit Essigsäureanhydrid (Mac Callum, *Soc.* **87**, 247). — Tafeln (aus Alkohol). F: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther.

[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [5-Nitro-2-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Chlorameisensäureester (Bd. III, S. 10) in eine Lösung von 4-Nitro-2-amino-toluol in 5 Tln. Alkohol (Schiff, Vanni, *A.* **258**, 323). Bei der Einw. von absol. Alkohol auf 5-Nitro-2-methyl-phenylisocyanat (s. u.) (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 592). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (Sch., Va.), 129—130° (Vi.). Etwas löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Sch., Va.) und in Benzol, schwer in siedendem Ligroin (Vi.).

N.N'-Bis-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-toluol und Phosgen in Toluol im geschlossenen Rohr bei 130° (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 662). — Nadeln (aus Eisessig). F: 300—305° (Sublimation). Unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

5-Nitro-2-methyl-phenylisocyanat, 5-Nitro-2-methyl-phenylcarbonimid $C_8H_6O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:CO$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-toluol und überschüssigem $COCl_2$ (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 591). — Weiße Nadeln. F: 48—49°. Löslich in Benzol, Toluol, Äther, Chloroform und Ligroin.

4-Nitro-2-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-toluol beim Kochen mit Benzolsulfochlorid in Toluol (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **89**, 1294). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 172°.

4-Nitro-2-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der salzsauren Lösung des 4-Nitro-2-methylamino-toluols mit Natriumnitrit in der Kälte (Gnehm, Blumer, *A.* **304**, 101). — Schwachgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 95°. Löslich in Alkohol, Ligroin, Äther und Eisessig. — Durch alkoh. Salzsäure wird schon in der Kälte die Nitrosogruppe abgespalten.

4-Nitro-2-äthylnitrosamino-toluol, Äthyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-2-äthylamino-toluol und 2 Mol.-Gew. Salzsäure mit konzentriert-wäßriger Natriumnitritlösung (Mac Callum, *Soc.* **87**, 248). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56°. — Wird von $ZnCl_2$ oder Schwefelsäure in 4-Nitro-2-äthylamino-toluol zurückverwandelt.

5-Nitro-2-amino-toluol, 4-Nitro-2-methyl-anilin (von Lellmann, Würthner, *A.* **228**, 239, Bernthsen, *B.* **25**, 3131, und Hoff, *A.* **311**, 95, **m-Nitro-o-toluidin** $CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:5$, von Grell, *B.* **28**, 2565, und Morgan, Micklethwait, *B.* **39**, 2872, **5-Nitro-o-toluidin**, von Bamberger, *B.* **30**, 516, 1259, **p-Nitro-o-toluidin**, von Goldschmidt Ingebrechtsen, *Ph. Ch.* **48**, 452, **5-Nitro-2-toluidin** genannt) $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. einer Lösung von Stickstoffpentoxyd in CCl_4 auf eine äther. Lösung von o-Toluidin unter Kühlung (Hoff, *A.* **311**, 95). Das Acetylderivat entsteht beim Nitrieren von Acet-o-toluidid (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **158**, 345), neben dem Acetylderivat des 3-Nitro-2-amino-toluols (Lellmann, Würthner, *A.* **228**, 240); man verseift es durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder verd. Schwefelsäure (Bei., Ku.) oder mit Salzsäure (Reverdin, Crépieux, *B.* **33**, 2498). Durch Verseifen von 5-Nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol (S. 848) mit konz. Schwefelsäure (Reverdin, Crépieux, *B.* **35**, 1440). Neben 3-Nitro-2-amino-toluol bei der Umlagerung von o-Tolylnitramin (Syst. No. 2219) durch Mineralsäuren (Bamberger, Stingelin, *B.* **30**, 1259). — *Darst.* Man trägt 1 Tl. Acet-o-toluidid in $3^1/_2$ Tln. eines Gemisches von 3 Tln. rauchender Salpetersäure und 1 Tl. Eisessig unter Eiskühlung ein, so daß die Temperatur nicht 7—8° übersteigt, läßt 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, gießt in wenig Wasser, filtriert, und erhitzt das Nitrierungsprodukt 2 Stdn. mit Salzsäure; destilliert man hierauf mit Wasserdampf, so geht 3-Nitro-2-amino-toluol mit Wasserdampf über, während das Hydrochlorid des 5-Nitro-2-amino-toluols zurückbleibt; man erhält daraus mit Natronlauge die freie Base; diese krystallisiert man aus Alkohol um (Reverdin, Crépieux, *B.* **33**, 2498; vgl. auch Cohen, Dakin, *Soc.* **79**, 1127). — Gelbe Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Ligroin). Monoklin prismatisch (Jaeger, *Z. Kr.* **38**, 90). F: 127—128° (Bei., Ku.), 128° (J.), 129,5° (L., Wü.), 129—130° (Re., Cr., *B.* **35**, 1440), 130° (Ba., *B.* **30**, 516 Anm. 2). D^{15}: 1,366 (J.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser (Bei., Ku.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn + Salz-

säure 2.5-Diamino-toluol (Syst. No. 1873) (BEI., KU.). Geschwindigkeit der Reduktion durch $SnCl_2$ und Salzsäure: GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 452. 5-Nitro-2-amino-toluol gibt beim Chlorieren in Gegenwart von Jod 3-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* **72**, 58). Liefert beim Ersatz der Aminogruppe durch die Nitrogruppe (nach SANDMEYER) 2.5-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 341) (ORELL, *B.* **28**, 2565). Durch Kochen mit ziemlich konz. Natronlauge oder durch Diazotierung und Erwärmen der Diazoniumsalz-lösung mit verd. Schwefelsäure erhält man 5-Nitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 366). Zur Umsetzung zwischen 5-Nitro-2-amino-toluol und Estern von in α-Stellung bromierten Carbonsäuren vgl. BISCHOFF, *B.* **30**, 2770; **31**, 3026. — **Hydrochlorid.** F: 199—200° (BI., *B.* **30**, 2770). — **Hydrobromid.** F: 240° (BI.). — $C_7H_8O_2N_2 + H_3PO_4$. Wird durch kaltes Wasser sofort in seine Bestandteile zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262).

5-Nitro-2-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 5-Nitro-2-dimethylamino-toluol bei 8—10-stdg. Erhitzen von 60 g 5-Nitro-2-amino-toluol mit 150 g CH_3I, 180 ccm Methylalkohol und 35 g NaOH im Autoklaven auf 110°; man kocht das Produkt 6 Stdn. mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid, gießt in Wasser und destilliert im Dampfstrom, wobei nur 5-Nitro-2-dimethylamino-toluol übergeht, während das Acetylderivat des 5-Nitro-2-methylamino-toluols zurückbleibt (BERNTHSEN, *B.* **25**, 3131). Bei der Oxydation einer verd. Lösung von 5-Nitroso-2-methylamino-toluol (Bd. VII, S. 648) mit $KMnO_4$ (KOCK, *A.* **243**, 309). Neben 3-Nitro-2-methylamino-toluol bei der Umlagerung des Methyl-o-tolyl-nitramins (S. 832) durch Mineralsäuren (BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1259). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 137° (BE.). Fast unlöslich in verd. Schwefelsäure; scheidet sich aus einer mit verd. Schwefelsäure versetzten alkoh. Lösung wieder in freier Form aus (BE.).

5-Nitro-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Täfelchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 47,5°; sehr leicht löslich in verd. Alkohol, Äther usw.; ziemlich leicht löslich in verd. Schwefelsäure (D: 1,15) (Trennung von der Monomethylverbindung (BERNTHSEN, *B.* **25**, 3133).

5-Nitro-2-äthylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben wenig 5-Nitro-2-diäthylamino-toluol, aus 5-Nitro-2-amino-toluol mit C_2H_5I, Alkohol und NaOH; man trennt die beiden Basen durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol, wobei die Monoäthylverbindung größtenteils auskrystallisiert, während das Diäthylderivat in Lösung bleibt; letzteres befreit man durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid vom Rest des Monoäthylderivats (BERNTHSEN, *B.* **25**, 3137). — Dunkelgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 98°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Schwefelsäure (D: 1,15).

5-Nitro-2-diäthylamino-toluol $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Leicht löslich in verd. Schwefelsäure (BERNTHSEN, *B.* **25**, 3138).

5-Nitro-2-formamino-toluol $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CHO$. Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 461.

5-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* und *Darst.* s. im Artikel 5-Nitro-2-amino-toluol. — Nadeln (aus Wasser). F: 196—197° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **158**, 345), 202° (MIXTER, *Am.* **17**, 450). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol (B., K.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink + Ammoniak in Alkohol 4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) (M.).

5-Nitro-2-[acetyl-methyl-amino]-toluol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 5-Nitro-2-methylamino-toluol. — Rhomboederähnliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97°; sehr leicht löslich in Alkohol (BERNTHSEN, *B.* **25**, 3133).

5-Nitro-2-[acetyl-äthyl-amino]-toluol $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-äthylamino-toluol und Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, *B.* **25**, 3137). — Tafeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 96—97°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Oxalsäure-bis-[4-nitro-2-methyl-anilid], N.N'-Bis-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Oxalsäure-di-o-toluidid in ein kochendes Gemisch aus 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,5) und 2 Tln. Eisessig (PERKIN, *Soc.* **61**, 463). — Nadeln (aus Phenol). Schmilzt oberhalb 260°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 5-Nitro-2-amino-toluol.

[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [4-Nitro-2-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-phenylisocyanat (S. 848) und absol. Äthylalkohol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 591). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in Benzol und siedendem Äther, fast unlöslich in siedendem Ligroin.

N.N'-Bis-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-2-amino-toluol mit Phosgen

in Toluol im geschlossenen Rohr auf 130° (V., *Bl.* [3] **21**, 659). — Nadeln (aus Eisessig). F: 305—310° (Sublimation). Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

4-Nitro-2-methyl-phenylisocyanat, 4-Nitro-2-methyl-phenylcarbonimid $C_8H_6O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:CO$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem $COCl_2$ auf 5-Nitro-2-amino-toluol (V., *Bl.* [3] **21**, 591). — Hellgelbe Nadeln. F: 127°. Löslich in Benzol, Toluol, Äther, Chloroform und siedendem Ligroin.

α-[4-Nitro-2-methyl-anilino]-propionsäure-äthylester, N-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-alanin-äthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-toluol und α-Brom-propionsäure-äthylester bei 125—130° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2770). — Gelbe Prismen (aus siedendem Ligroin und Alkohol). F: 103—104°.

5-Nitro-2-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus molekularen Mengen Benzolsulfochlorid und 5-Nitro-2-amino-toluol in Pyridin beim Erhitzen (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 926). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 157—159°.

5-Nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und 5-Nitro-2-amino-toluol in siedendem Toluol oder in Pyridin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *B.* **39**, 2872). Als Hauptprodukt beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-o-toluidid (S. 830) mit Salpetersäure (D: 1,51) in Eisessig unter Kühlung, neben den p-Toluolsulfonsäurederivaten des 3-Nitro-2-amino-toluols und des 3.5-Dinitro-2-amino-toluols (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 1440). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-o-toluidid mit verdünnter wäßriger Salpetersäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415) unter Zusatz von Alkohol (A.-G. f. A., D. R. P. 163516; *C.* **1905** II, 1207). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 173—174° (Mo., Mi.), 174° (R., Cr.), 175° (A.-G. f. A.). — Liefert beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure 5-Nitro-2-amino-toluol (R., Cr.).

5-Nitro-2-[p-toluolsulfonylmethylamino]-toluol $C_{15}H_{16}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-p-toluolsulfamino-toluol in absol. Alkohol mit CH_3I und KOH (MORGAN, MICKLETHWAIT, *B.* **39**, 2874). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 103—105°.

5-Nitro-2-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(NO)CH_3$. *B.* Beim Versetzen der salzsauren Lösung von 5-Nitro-2-methylamino-toluol mit Natriumnitritlösung unter Kühlung (BERNTHSEN, *B.* **25**, 3132). — Krystallinisch. F: 65°.

5-Nitro-2-nitramino-toluol, 4-Nitro-2-methyl-phenylnitramin $C_7H_7O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

5-Nitro-2-methylnitramino-toluol, Methyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 5-Nitro-2-nitramino-toluols (Syst. No. 2219) mit Methyljodid (BAMBERGER, SEITZ, *B.* **30**, 1253, 1255). — Krystalle. F: 70,5°. — Läßt sich durch Mineralsäuren leicht in 3.5-Dinitro-2-methylamino-toluol umwandeln.

6-Nitro-2-amino-toluol, 3-Nitro-2-methyl-anilin (von GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1013, und von v. TATSCHALOW, *J. pr.* [2] **65**, 239, o-Nitro-o-toluidin genannt) $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des 2.6-Dinitro-toluols (Bd. V, S. 341) in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (CUNERTH, *A.* **172**, 223; BERNTHSEN, *B.* **15**, 3016; NOELTING, *B.* **37**, 1018). Bei der Reduktion einer siedenden Lösung von 2.6-Dinitro-toluol in Alkohol + Essigester mit NaSH (BRAND, *J. pr.* [2] **74**, 470). Bei der elektrolytischen Reduktion des 2.6-Dinitro-toluols in alkoholisch-salzsaurer Lösung in Gegenwart von $CuCl_2$ (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3330), oder in alkoholisch schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Vanadinverbindungen (HOFER, JAKOB, *B.* **41**, 3196). Neben 4-Nitro-2-amino-toluol und geringen Mengen 5-Nitro-2-amino-toluol beim Behandeln von o-Toluidin in schwefelsaurer Lösung mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1014). Neben 4-Nitro-2-amino-toluol durch Nitrieren von Phthalyl-o-toluidin (Syst. No. 3210) und Verseifung der entstandenen Phthalylnitrotoluidine mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven bei 100° (STAEDEL, *A.* **225**, 385). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser), goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Rhombisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 90). Geschmacklos (GR., L.). F: 91° (H., JAK.), 91,5° (BERNTHSEN, *B.* **15**, 3017; GR., L.), 92° (N.). Kp: 305° (Zers.) (GR., L.). D^{15}: 1,378 (JAE.). — Löslich in etwa 75 Tln. siedenden Wassers (GR., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (ULLMANN, *B.* **17**, 1959). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnoxydulnatron 3.3'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216) (GR., L.). Gibt bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure 2.6-Diamino-toluol (Syst. No. 1873) (U.). Läßt sich durch Diazotierung und Kochen des

Diazoniumsulfats mit Alkohol in 2-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) überführen (C.; U.; St.). Durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Lösung erhält man 6-Nitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 366) (U.). — $C_7H_8O_2N_2 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser; verliert beim Waschen mit Wasser Säure (U.). — Hydrobromid. Gelbweiße Blättchen oder Nadeln; wird durch Wasser zersetzt (v. Tatschalow, *J. pr.* [2] **65**, 239). — Hydrojodid. Rhomboederähnliche oder flachprismatische Krystalle; leicht löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (v. T.).

6-Nitro-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrobromid des 6-Nitro-2-amino-toluols und Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 100—110° (v. Tatschalow, *J. pr.* [2] **65**, 240). — Goldgelbe Pyramiden (aus Äther). F: 25—25,5°. Kp_{10}: 191—192°. In Äther und Alkohol leicht löslich. Zersetzt sich bei 300° unter Bildung von Dimethylamin. Läßt sich nicht in quartäres Ammoniumsalz überführen.

6-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-2-amino-toluol und Essigsäureanhydrid bei 150° (Cunerth, *A.* **172**, 226). — Prismen (aus Wasser). F: 157,5—158° (Ullmann, *B.* **17**, 1959). Leicht löslich in Alkohol und Äther (U.).

6-Nitro-2-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-2-amino-toluol und Benzoylchlorid (Cunerth, *A.* **172**, 224) in Äther (Bernthsen, *B.* **15**, 3018). — Gelbliche, kurze Nadeln (aus Alkohol). F: 167—167,5° (B.; U.). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol (C.).

5-Chlor-3-nitro-2-amino-toluol, 4-Chlor-6-nitro-2-methyl-anilin (von Claus, Stapelberg, *A.* **274**, 297, asymm. o-Nitro-p-chlor-o-toluidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 5-Chlor-4-nitro-2-amino-toluol bei 6-stdg. Stehen einer Lösung von 1 Tl. des Nitrats des 5-Chlor-2-amino-toluols in 25 Tln. 66%iger Schwefelsäure; beim Eingießen der Lösung in Eiswasser scheidet sich nur das 4-Nitroderivat aus (Claus, Stapelberg, *A.* **274**, 295). Das Acetylderivat entsteht beim Stehen einer allmählich mit 10 ccm Salpetersäure (D: 1,45) versetzten Lösung von 3 g 5-Chlor-2-acetamino-toluol in 50 g eiskalter konz. Schwefelsäure (Cl., St., *A.* **274**, 296) oder glatter bei allmählichem Eintragen von 5-Chlor-2-acetamino-toluol in ein Gemisch von 4 Tln. rauchender Salpetersäure und 1 Tl. Eisessig bei 15—20° (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1329); es wird durch 12—14-stdg. Kochen mit einem Gemisch von 1 Vol. rauchender Salzsäure und 1 Vol. Alkohol (Cl., St.) oder durch mehrere Minuten langes Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (Co., D.) verseift. — Gelbe, metallglänzende Blätter (aus Alkohol) (Cl., St.); orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) (Co., D.). F: 129—130° (Co., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther usw. (Cl., St.). — Gibt beim Ersatz der NH_2-Gruppe durch Chlor 2.5-Dichlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 332) (Co., D.), beim Ersatz der NH_2-Gruppe durch CN 4-Chlor-6-nitro-2-methylbenzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 473) (Cl., St.).

CH_3; NH_2; NO_2; Cl

5-Chlor-3-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 197—198° (Co., D., *Soc.* **81**, 1329). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (Cl., St., *A.* **274**, 297).

5-Chlor-4-nitro-2-amino-toluol, 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-anilin (von Claus, Stapelberg, *A.* **274**, 299, asymm. m-Nitro-p-chlor-o-toluidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen des Nitrats des 5-Chlor-2-amino-toluols in 16—17 Tle. konz. Schwefelsäure unter Kühlung; man läßt 1 Stde. stehen und gießt auf Eis (Claus, Stapelberg, *A.* **274**, 294, 299). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Liefert beim Austausch von NH_2 gegen CN 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-benzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 473).

CH_3; NH_2; Cl; NO_2

Eine mit vorhergehender Verbindung wohl identische entsteht bei der Reduktion von 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol (Bd. V, S. 344) mit SO_2 in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (Reverdin, Crépieux, *B.* **33**, 2507). — Gelbe Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 120°. — Liefert ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 262°.

3-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol, 6-Chlor-4-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Chlorieren von 5-Nitro-2-amino-toluol in Gegenwart von Jod (Wynne, Greeves, *Chem. N.* **72**, 58). — F: 168°. — Gibt bei der Entamidierung 5-Chlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 329).

CH_3; NH_2; Cl; O_2N

4-Chlor-5(?)-nitro-2-methylamino-toluol $C_8H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von rauchender Salzsäure auf sein Nitrosamin (s. u.) (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2533). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°.

4-Chlor-5(?)-nitro-2-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[5-chlor-4(?)-nitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_3N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Einleiten von nitrosen Dämpfen (aus Salpetersäure + As_2O_3) in die alkoh. Lösung des 4-Chlor-2-methylamino-toluols (ST., H., *B.* **31**, 2533). — Weißgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 80,5—81,5°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinc + Salzsäure 4-Chlor-5(?)-amino-2-methylamino-toluol (Syst. No. 1778).

4-Chlor-6-nitro-2-amino-toluol, 5-Chlor-3-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2.6-dinitro-toluol (Bd. V, S. 344) mit H_2S in Alkohol bei Gegenwart von Spuren Ammoniak zu 4-Chlor-6-nitro-2-hydroxylamino-toluol (Syst. No. 1933) und Kochen des letzteren mit Salzsäure + KI (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1266). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96°. — Gibt beim Ersatz der NH_2-Gruppe durch Chlor 4.6-Dichlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 332).

5-Chlor-6-nitro-2-amino-toluol, 4-Chlor-3-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-2-hydroxylamino-toluol (Syst. No. 1933) mit konz. Salzsäure im Wasserbade (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3332). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 96°. Läßt sich durch Diazotierung in 50%iger Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalzlösung mit Alkohol in 3-Chlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) überführen. Gibt eine Acetylverbindung, die aus heißem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 158—160° krystallisiert.

5-Chlor-6-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* 6-Nitro-2-acetamino-toluol wird in heißem Eisessig mit Chlor behandelt, bis die Gewichtszunahme dem Eintritt eines Chloratoms entspricht (COHEN, HODSMAN, *Soc.* **91**, 974). — Krystalle (aus Wasser). F: 150—152°.

3(?).5(?)-Dichlor-6-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_8O_3N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5-stdg. Einleiten von Chlor in eine heiße Lösung von 6-Nitro-2-acetamino-toluol in Eisessig (COHEN, HODSMAN, *Soc.* **91**, 975). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195—197°.

5-Brom-3-nitro-2-amino-toluol, 4-Brom-6-nitro-2-methyl-anilin (von CLAUS, BECK, *A.* **269**, 211, o-Nitro-p-brom-o-toluidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Brom in eine Lösung von Acet-o-toluidid in 50%iger Essigsäure und behandelt das entstandene 5-Brom-2-acetamino-toluol mit rauchender Salpetersäure. Die Acetylverbindung wird durch Kochen mit Kalkmilch zerlegt (WROBLEWSKI, *A.* **192**, 206). Man trägt 5-Brom-2-acetamino-toluol in 4 Tle. Salpetersäure (D: 1,48) unterhalb 25° ein und verseift das Acetylderivat durch Kochen mit Alkalilauge (NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 869). — Orangefarbene Prismen. F: 139° (WR.), 143° (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 969), 145° (NIE.). Mit Wasserdampf flüchtig (NIE.). — Läßt sich durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoniumverbindung mit Alkohol in 5-Brom-3-nitro-toluol überführen (WR.).

5-Brom-3-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 205° (NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 870), 206° (CLAUS, BECK, *A.* **269**, 211). Sehr schwer löslich in Benzol (NIE.). Wird beim Lösen in Alkohol partiell verseift (NIE.). Bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure entsteht 6-Brom-2.4-dimethyl-benzimidazol (Syst. No. 3475) (NIE.).

eso-Brom-4-nitro-2-methylamino-toluol $C_8H_9O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* 5 g 4-Nitro-2-methylamino-toluol werden in Eisessiglösung unter Kühlung mit 5 g Brom versetzt (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 103). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol und Ligroin). F: 133°.

eso-Brom-4-nitro-2-äthylamino-toluol $C_9H_{11}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 5 g Brom in die Lösung von 5 g 4-Nitro-2-äthylamino-toluol in 55 g Eisessig (MAC CALLUM, *Soc.* **67**, 248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. — $C_9H_{11}O_2N_2Br + HBr$. F: 194—195° (Zers.).

3-Brom-5-nitro-2-amino-toluol, 6-Brom-4-nitro-2-methyl-anilin (von NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964, m-Brom-m-nitro-o-tolnidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf 5-Nitro-2-amino-toluol in Wasser (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — F: 180,3—181,3°. — Liefert bei der Entamidierung 5-Brom-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 334).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NH_2, Br, O_2N]

3.5-Dibrom-4-nitro-2-amino-toluol, 4.6-Dibrom-5-nitro-2-methyl-anilin (von BLANKSMA, *C.* 1909 II, 1219, 3.5-Dibrom-4-nitro-o-toluidin genannt) $C_7H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-toluol und Brom in Eisessig (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* 87, 951; BLANKSMA, *C.* 1909 II, 1219). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 103° (M., C.), 104° (B.). Läßt sich durch Diazotierung und Kochen mit Alkohol in 3.5-Dibrom-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 336) überführen (B., *C.* 1909 II, 1220).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NH_2, Br, Br, NO_2]

3.5-Dibrom-4-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_8O_3N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5-Dibrom-4-nitro-2-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (BL., *C.* 1909 II, 1219). — Farblose Krystalle. F: 201°. Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 3.5-Dibrom-4.6-dinitro-2-acetamino-toluol.

3.5-Dibrom-4-nitro-2-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{10}O_4N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5-Dibrom-4-nitro-2-acetamino-toluol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (B., *C.* 1909 II, 1219). — F: 159°.

3.5-Dinitro-2-amino-toluol, 4.6-Dinitro-2-methyl-anilin (von BARR, *B.* 21, 1543, 3.5-Dinitro-o-toluidin, von HOFF, *A.* 311, 111, m.m-Dinitro-o-toluidin genannt) $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von 3 g 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 368) mit 10 ccm 27%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 175—185° (BARR, *B.* 21, 1543). Bei 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol mit 3 Tln. Harnstoff im siedenden Nitrobenzolbade (KYM, *J. pr.* [2] 75, 327). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Äthyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 369) im geschlossenen Rohr bei 120—130° oder auf [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 451) im geschlossenen Rohr bei 140—160° (STAEDEL, *A.* 217, 183, 184). Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4.6-dinitro-2-methyl]-oxamid (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf 150—170° (MIXTER, KLEEBERG, *Am.* 11, 238; PERKIN, *Soc.* 61, 464). Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-2-benzolsulfamino-toluol mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° (RABAUT, *Bl.* [3] 13, 634). Bei der Umlagerung von 4-Nitro-2-methyl-phenylnitramin (Syst. No. 2219) durch Schwefelsäure + Eisessig (BAMBERGER, SEITZ, *B.* 30, 1255; HOFF, *A.* 311, 111). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Toluol), gelbe Prismen oder Tafeln (aus Eisessig). F: 208° (BARR), 209° (ST.), 209—210° (H.; KYM), 211° (BAM., SEITZ). Fast unlöslich in siedendem Alkohol, löslich in über 100 Tln. siedendem Toluol (ST.). Indifferent gegen Säuren und Alkalien (ST.). — Läßt sich durch Diazotierung und Kochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol in 3.5-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 341) überführen (ST., *A.* 217, 197). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat (ST.). Gibt beim Kochen mit Alkohol unter Zusatz von etwas Natronlauge eine tief violettrote Färbung (KYM).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NH_2, NO_2, O_2N]

3.5-Dinitro-2-methylamino-toluol $C_8H_9O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Umlagerung von 5-Nitro-2-methylnitramino-toluol (S. 848) durch Mineralsäuren (BAMBERGER, SEITZ, *B.* 30, 1255). Aus 3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-toluol durch rauchende Salzsäure (STOERMER, HOFFMANN, *B.* 31, 2534). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126,5° bis 127,5° (ST., H.), 128° (B., SEITZ).

3.5-Dinitro-2-anilino-toluol, 4.6-Dinitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol (Bd. V, S. 345) und Anilin (NIETZKI, REHE, *B.* 25, 3007). — Rote Blättchen. F: 169°.

3.5-Dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-2-acetamino-toluol durch Nitrieren (BAYER & Co., D. R. P. 183843; *C.* 1907 I, 1607). — Bei Reduktion mit Eisen in verd. Essigsäure entsteht 3.5-Diamino-2-acetamino-toluol (Syst. No. 1800).

Oxalsäure-bis-[4.6-dinitro-2-methyl-anilid], N.N'-Bis-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{12}O_{10}N_6 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von heißer rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure auf Oxalsäure-di-o-toluidid (MIXTER, KLEEBERG, *Am.* 11, 237; PERKIN, *Soc.* 61, 464; GALLINEK, D. R. P. 74058; *Frdl.* 3, 36). — Nadeln (aus Phenol). Schmilzt noch nicht bei 270° (P.), noch nicht

bei 300° (G.). Etwas löslich in heißem absol. Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol, löslich in heißem Nitrobenzol (M., KL.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150—170° 3.5-Dinitro-2-amino-toluol (M., K.; P., *Soc.* **61**, 464). Wird von Zinn und Salzsäure zu der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4177) reduziert (G.). Beim Erhitzen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure (D: 1,5) und Schwefelsäure wird 3.5-Dinitro-toluol abgespalten (P., *Soc.* **63**, 1068).

3.5-Dinitro-2-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{11}O_6N_3S = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von Benzolsulfonsäure-o-toluidid mit Salpetersäure (D: 1,1) (RABAUT, *Bl.* [3] **13**, 634). — F: 168°. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° entsteht 3.5-Dinitro-2-amino-toluol.

3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Einw. von nitrosen Dämpfen (aus As_2O_3 + Salpetersäure) auf Methyl-o-toluidin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2534). — Gelbliche Rhomboeder. F: 94—95°.

3.5-Dinitro-2-nitramino-toluol, 4.6-Dinitro-2-methyl-phenylnitramin $C_7H_6O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

3.5-Dinitro-2-methylnitramino-toluol, Methyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_8O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dimethyl-o-toluidin mit Salpetersäure (D: 1,48 bis 1,5); man fällt die hellgelb gewordene Lösung mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 396). Aus dem Natriumsalz des 4.6-Dinitro-2-methyl-phenylnitramins (Syst. No. 2219) und CH_3I in Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (ZINCKE, MALKOMESIUS, *A.* **339**, 221). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120° (R.), 119° (Z.). Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigäther, ziemlich leicht in Chloroform und in siedendem Alkohol, wenig in Äther, CS_2 und in kochendem Petroläther (R.). — Wird von Zinn und Salzsäure in 3.5-Diamino-2-methylamino-toluol (Syst. No. 1800) umgewandelt (R.). Zerfällt beim Erhitzen mit 5%iger Kalilauge in Methylamin und 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 368) (R.).

3.5-Dinitro-2-äthylnitramino-toluol, Äthyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-nitramin $C_9H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Diäthyl-o-toluidin mit rauchender Salpetersäure (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 403). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72°.

4.6-Dinitro-2-amino-toluol, 3.5-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Findet sich in den Mutterlaugen des 2.6-Dinitro-4-amino-toluols (S. 1009) bei der Reduktion von 2.4.6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) durch Ammonsulfhydrat in Alkohol (HOLLEMAN, BÖESEKEN, *R.* **16**, 426). — Gelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 155°. — Wird durch Diazotierung und Eintragen der Lösung in siedenden Alkohol in 2.4-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) verwandelt.

5-Brom-3(?).6(?)-dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_8O_5N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt 1 Tl. 5-Brom-2-acetamino-toluol mit einem Gemisch aus 1 Tl. $NaNO_3$ und 20 Tln. konz. Schwefelsäure stehen (NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 870). — Haarfeine Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Schmilzt bei 244° unter Schäumen. Äußerst schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigäther.

3.5-Dibrom-4.6-dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_7O_5N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von 3.5-Dibrom-4-nitro-2-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,52) + Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 280°. Schwer löslich in Alkohol.

3-Dimethylamino-4-methyl-phenylarsenmonoxyd $C_9H_{12}ONAs$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 2320.

4-Amino-3-methyl-phenylarsenmonoxyd C_7H_8ONAs (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 2320.

CH_3, NH_2, OAs

2. ***3-Amino-1-methyl-benzol, 3-Amino-toluol, 3-Methyl-anilin, m-Tolylamin, m-Toluidin*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrotoluol (Bd. V, S. 321) mit Zinn + Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 83), neben etwas 6-Chlor-3-amino-toluol (BLANKSMA, *R.* **25**, 370). Aus m-Nitro-toluol mit Zinnchlorür und Salzsäure (COSACK, *B.* **13**, 1089). Bei der Reduktion von m-Nitro-toluol mit Zinkstaub und Salzsäure, neben etwas 6-Chlor-3-amino-toluol (KOCK, *B.* **20**, 1567). Bei der Reduktion von m-Nitro-toluol mit Eisen + Essigsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 963 Anm. 2). Beim Leiten von m-Nitro-toluol-Dampf und überschüssigem Wasserstoff über Kupfer bei 300° bis 400° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **133**, 322). Aus m-Nitro-toluol und alkoh. Na_2S_2 (BLANKSMA, *R.* **28**, 109). Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitro-toluol in verdünnter alkoholisch-schwefelsaurer Lösung unter Anwendung einer Bleikathode (ELBS, SILBERMANN, *Z. El. Ch.* **7**, 591), oder in 2%iger Natronlauge unter Anwendung einer Kupferkathode und unter Zusatz von Kupferpulver (LÖB, SCHMITT, *Z. El. Ch.* **10**, 758). Bei der Reduktion von m-Nitro-benzalchlorid (Bd. V, S. 332) mit Zink und Salzsäure (WIDMAN, *B.* **13**, 677). Aus m-Kresol (Bd. VI, S. 373), Chlorzinkammoniak und NH_4Cl im geschlossenen Rohr bei 330° bis 340°, neben m.m-Ditolylamin (MERZ, MÜLLER, *B.* **20**, 548). Aus den Oximen des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-ons-(3) (Bd. VII, S. 55) durch Einw. von siedendem Acetylchlorid oder Acetanhydrid und Verseifung der zuerst gebildeten Acetylderivate (WOLFF, *A.* **322**, 382).

Darstellung. Man reduziert vorsichtig m-Nitro-toluol mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure, destilliert das entstandene m-Toluidin aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf ab und schüttelt mit Äther aus (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* **22**, 840). — Man löst m-Nitrobenzalchlorid in Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure hinzu und trägt allmählich Zinkstaub ein [oder stellt Zinkplatten hinein (EHRLICH, *B.* **15**, 2011)] doch so, daß die Temperatur nicht über 12° steigt; wird die alkoh. Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt, so erwärmt man und unterhält 2 Stdn. lang eine kräftige Wasserstoffentwicklung, um alle gechlorte Base zu reduzieren, kocht dann die Lösung, um den Alkohol zu entfernen, übersättigt mit Natronlauge und destilliert das m-Toluidin mit Wasserdampf (WIDMAN, *B.* **13**, 677; *Bl.* [2] **36**, 216; HARZ, *B.* **16**, 3398) über.

Physikalische Eigenschaften. Flüssig. Wird bei —13° noch nicht fest (BEI., KU., *A.* **156**, 83). Kp: 197° (BEI., KU.), 199,0° (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10); Kp_{760}: 199—199,5° (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* **26**, 579), 203,3° (korr.) (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 621), 203° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **89**, 1210). Siedepunkte bei verschiedenen Drucken bezw. Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: NEUBECK, *Ph. Ch.* **1**, 658; KA., *Ph. Ch.* **26**, 621. D_4^4: 1,0041; D_{15}^{15}: 0,9961; D_{25}^{25}: 0,990 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1210); D_4^{20}: 0,98912 (KA., *Ph. Ch.* **26**, 646), 0,9887 (RI., MA., *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10); $D_4^{20,4}$: 0,9962 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216); D^{25}: 0,998 (BEI., KU.). Dichte beim Siedepunkt unter verschiedenen Drucken: NEU., *Ph. Ch.* **1**, 658. Wärmetönung beim Lösen des m-Toluidins in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1022. $n_\alpha^{20,4}$: 1,56473; $n_D^{20,4}$: 1,57106; $n_\gamma^{20,4}$: 1,60267 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 217); n_α^{20}: 1,56232; n_D^{20}: 1,56859; n_γ^{20}: 1,59991 (KA., *Ph. Ch.* **26**, 646). Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung von salzsaurem m-Toluidin im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1359. Die alkoh. Lösung des m-Toluidins zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft blauviolette Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909 II**, 959, 1618). Kompressibilität: RI., MA., *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 89. Oberflächenspannung: RI., MA., *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 964,6 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 154), bei konstantem Druck: 965,6 Cal. (PE., *A. ch.* [6] **18**, 154), 965,72 Cal. (SWARTS, *C.* **1909 I**, 1989; *R.* **28**, 161). Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1245. Dielektr.-Konst.: SCHLUNDT, *C.* **1902 I**, 3. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. Ch.* [8] **9**, 114. Für den Grad der Hydrolyse des salzsauren m-Toluidins in wäßr. Lösung wurden die folgenden Werte gefunden: bei 25° in $n/_{10}$-Lösung 1,92%, in $n/_{32}$-Lösung 3,69% (bestimmt durch Verteilung zwischen Wasser und Benzol) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1717), bei 13° und 14° in $n/_{20000}$-Lösung 28,1% (bestimmt durch Farbänderung von Methylorange) (VELEY, *Soc.* **93**, 2128), bei 25° in $n/_{32}$-Lösung 2,33% (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 323); Hydrolysenkonstante bei 25°: $1,82 \times 10^{-5}$ (BREDIG; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1198). Für die elektrolytische Dissoziationskonstante k des m-Toluidins, berechnet aus der Hydrolyse des Hydrochlorids, die ihrerseits nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde (vgl. oben), werden folgende Werte angegeben[1]): bei 25°: 6×10^{-10} (BREDIG; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN,

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 63.

4. Aufl., S. 1181), bei 25°: $2,9\times10^{-10}$ (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**. 1726), bei 13°: $3,54\times10^{-10}$, bei 14°: $3,9\times10^{-10}$ (VELEY, *Soc.* **93**, 2128). Wärmetönung bei der Neutralisation von m-Toluidin mit Pikrinsäure in Benzollösung: VIG., ÉV., *Bl.* [4] **3**, 1022.

Chemisches und biochemisches Verhalten. m-Toluidin gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure Tolu-p-chinon (Bd. VII, S. 645) (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1151 Anm.). Geschwindigkeit der Oxydation von m-Toluidin mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösnng: BRADSHAW, *Am.* **35**, 334. Oxydation mit Natriumchlorat (nach Art der Bildung von Anilinschwarz) auf der Faser: KIRFITSCHNIKOW, *C.* **1905** II, 38. Bei der Hydrierung von m-Toluidin mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel unterhalb 200° entstehen 3-Methyl-cyclohexylamin (S. 10), Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin, Methylcyclohexan (Bd. V, S. 29) und andere Produkte (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 1258; *A. ch.* [8] **4**, 386). Chlorierung mittels N.2.4-Trichlor-acetanilids s. S. 855. Beim Leiten von Bromdämpfen in die salzsaure Lösung von m-Toluidin wird 2.4.6-Tribrom-3-aminotoluol gebildet (WROBLEWSKI, *A.* **198**, 195). m-Toluidin liefert beim Erhitzen mit salzsaurem m-Toluidin auf 210—240° m.m-Ditolylamin (COSACK, *B.* **13**, 1091). Bildet beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol Thionyl-m-toluidin (S. 869) (MICHAELIS, *A.* **274**, 226). Beim Erhitzen von m-Toluidin mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 160—170° entstehen 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) und eine Amino-toluol-disulfonsäure (Syst. No. 1924) (LORENZ, *A.* **172**, 185, 188; vgl. OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 412). m-Toluidin liefert in alkoh. Lösung mit salpetriger Säure 4-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) (NIETZKI, *B.* **10**, 1155). Diazotierung von m-Toluidin in schwefelsaurer Lösung: REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 396. Beim Nitrieren von m-Toluidin in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung bildet sich als Hauptprodukt 6-Nitro-3-amino-toluol; daneben entsteht 4-Nitro-3-amino-toluol und wahrscheinlich auch 2-Nitro-3-amino-toluol (NOELTING, STÖCKLIN, *B.* **24**, 564). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf m-Toluidin entsteht Phosphorsäure-chlorid-tetra-m-toluidid (S. 870) (GILPIN, *Am.* **19**, 363). Aus m-Toluidin und Arsensäure bildet sich bei 170—200° 4-Amino-2-methyl-phenylarsinsäure $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot AsO(OH)_2$ (Syst. No. 2325) (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1675).

Beim Behandeln von 2 Mol.-Gew. m-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid entsteht Methyl-m-toluidin neben etwas Dimethyl-m-toluidin; erhitzt man 1 Mol.-Gew. m-Toluidin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in Gegenwart von Natronlauge, so werden Dimethyl-m-toluidin und Trimethyl-m-tolyl-ammoniumjodid gebildet (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **11**, 2279. 2280). Geschwindigkeit der Umsetzung des m-Toluidins mit Methylbromid und mit Allylbromid: MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 630; *B.* **30**, 2967; **31**, 1425. Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid: ME., Ж. **32**, 53; *C.* **1900** I. 1072. m-Toluidin gibt beim Erhitzen mit Äthylenbromid in Gegenwart von Na_2CO_3 auf 150° N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin und 1.4-Di-m-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460) (FRANCIS, *Soc.* **71**, 426). m-Toluidin reagiert mit 1.5-Dibrom-pentan in alkoh. Lösung unter Bildung von N-m-Tolyl-piperidin (Syst. No. 3038) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 855). Analog erfolgt mit o-Xylylendibromid in Chloroformlösung Bildung von 2-m-Tolyl-isoindolin (N-m-Tolyl-xylylenimin, Syst. No. 3061) (SCHOLTZ, *B.* **31**, 422). Bei längerem Erhitzen von m-Toluidin mit Methylalkohol und Salzsäure auf 200° entsteht Dimethyl-m-toluidin (VAN ROMBURGH, *R.* **3**. 414). Beim Erhitzen von salzsaurem m-Toluidin mit Methylalkohol auf 250—260° bildet sich asymm. o-Xylidin (LIMPACH, *B.* **21**, 646). Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von m-Nitro-toluol (SKRAUP, *M.* **3**, 382) oder o-Nitro-phenol (SKRAUP, BRUNNER, *M.* **7**, 140) erhält man 7-Methyl-chinolin (Syst. No. 3079). Mit wäßr. Formaldehydlösung in der Kälte entstehen zwei polymere Methylen-m-toluidine $[C_8H_9N]_x$ vom Schmelzpunkt 148—149° und 182—183° (S. 858), beim Kochen mit wäßr. Formaldehydlösung in Gegenwart von Alkohol und KOH neben anderen Produkten Methylen-di-m-toluidin $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH_2$ (S. 858) (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **39**, 42). Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von m-Toluidin in wäßriger schwefliger Säure mit wäßr. Formaldehydlösung erhält man die Verbindung $(H_2N)^4\cdot C_6H_3(CH_3)^2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)^6[NH\cdot CH_2(SO_3H)]^4$ (Syst. No. 1787) (GEIGY & Co., D. R. P. 148760; *C.* **1904** I, 555). Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Paraldehyd und Salzsäure entsteht 2.5-Dimethyl-chinolin (Syst. No. 3080) (DOEBNER, MILLER, *B.* **19**, 2471; vgl. DECKER, REMFRY; *B.* **38**, 2775). Durch mehrstündiges Kochen von m-Toluidin mit der berechneten Menge Ameisensäure und Destillation des Reaktionsproduktes erhält man Form-m-toluidid, neben etwas N.N'-Di-m-tolyl-formamidin (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1892). m-Toluidin liefert beim Kochen mit Eisessig Acet-m-toluidid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *Z.* **1870**, 103). Einfluß von Halogenwasserstoffsäuren auf die Geschwindigkeit der Acetylierung von m-Toluidin: MENSCHUTKIN, Ж. **35**, 348; **38**, 286; *C.* **1903** II, 324; **1906** I, 551; II, 325. Durch Erwärmen von 2 Mol.-Gew. m-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsänre in äther. Lösung und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht m-Toluidinoessigsäure (EHRLICH, *B.* **15**, 2011). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. m-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester auf dem Wasserbade (GAULT, *C. r.* **145**, 126; *Bl.* [4] **3**, 372) oder beim Kochen in äther. Lösung (EHRLICH, *B.* **15**, 2011) bildet sich

m-Toluidinoessigsäure-äthylester. Umsetzungsverhältnisse (Bildung von Toluidino-fettsäureestern) bei der Reaktion von m-Toluidin mit verschiedenen in α-Stellung bromierten Fettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **30**, 2467; **31**, 3026. Beim Erhitzen von oxalsaurem m-Toluidin auf 155—158° entsteht Oxalsäure-di-m-toluidid (BAUER, *B.* **40**, 2661). m-Toluidin verbindet sich in alkoh. Lösung mit Dicyan zu Oxalsäure-bis-m-tolylamidin $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH)-]_2$ (S. 861) (BLADIN, *Bl.* [2] **41**, 129). Liefert mit Malonsäure in Äther saures malonsaures m-Toluidin, das bei der Einw. von PCl_5 in Benzol Dichloracet-m-toluidid (S. 860) und ein Gemisch von Di- und Trichlor-toluchinolinen gibt (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2987). Aus Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) und m-Toluidin erhält man m-Tolyl-urethan (COSACK, *B.* **13**, 1090). Bei der Einw. von Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) auf salzsaures m-Toluidin (COSACK, *B.* **12**, 1450; **13**, 1089) oder auf m-Toluidin in essigsaurer Lösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 275) entsteht m-Tolyl-harnstoff. Beim Kochen von m-Toluidin mit Harnstoff bildet sich N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff (TAUSSIG, *M.* **25**, 382). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) und salzsaurem m-Toluidin auf ca. 155° bildet sich ω-m-Tolyl-biguanid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (BEUTEL, *A.* **310**, 342). Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (WEITH, LANDOLT, *B.* **6**, 718) unter Zusatz von etwas Kaliumhydroxyd (POZZI-ESCOT, *C. r.* **139**, 450) oder bei Einw. von 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung auf m-Toluidin und Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4374) entsteht N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff. m-Toluidin reagiert mit Schwefelkohlenstoff und wäßr. Ammoniak unter Bildung von m-tolyldithiocarbamidsaurem Ammonium (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 377). Läßt man bei 100° Phosphortrichlorid auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Salicylsäure (Bd. X, S. 43) und m-Toluidin tropfen, so erhält man Salicylsäure-m-toluidid (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 444). Beim Lösen von Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) in siedendem m-Toluidin entsteht Äpfelsäure-di-m-toluidid (GUYE, BABEL, *Arch. Sciences physiques nat., Genève* [4] **7**, 37; *C.* **1899** I, 467). Durch Erhitzen von Weinsäure mit m-Toluidin erhält man [d-Weinsäure]-di-m-toluidid (GUYE, BABEL, *Arch. Sciences physiques nat., Genève* [4] **7**, 34; *C.* **1899** I, 467; FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1358). m-Toluidin liefert mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol im Wasserbade 7-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) (BORSCHE, *B.* **41**, 3888). Durch Erhitzen von Acetessigester mit m-Toluidin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure erhält man 2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin (Syst. No. 3114) (KNORR, *A.* **245**, 370). Verbindet sich mit Acetondicarbonsäurediäthylester zu β-m-Tolylimino-glutarsäure-diäthylester bezw. β-Toluidino-glutaconsäure-diäthylester (S. 868) (SCHROETER, *B.* **36**, 3189). Wird durch 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform in 6-Chlor-3-amino-toluol und 3.3'-Dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2095) übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465). Liefert mit Diazoniumsalzen in wäßriger essigsaurer oder wäßriger neutraler Lösung neben Diazoaminoverbindungen leicht Aminoazoverbindungen (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 278, 310; **65**, 401, 469); so z. B. erhält man aus salzsaurem m-Toluidin mit Benzoldiazoniumchloridlösung in Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat in überwiegender Menge 4-Amino-2-methyl-azobenzol (Syst. No. 2173) neben 3-Methyldiazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (ME., *J. pr.* [2] **65**, 406). Trägt man festes Benzoldiazoniumsalz in eine kalte Lösung von m-Toluidin in Pyridin ein, so bildet sich als Hauptprodukt 3-Methyl-diazoaminobenzol (ME., *J. pr.* [2] **65**, 410). Salzsaures m-Toluidin liefert mit diazotierter Sulfanilsäure in wäßr. Lösung als Hauptprodukt 4-Amino-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') (Syst. No. 2173) neben geringen Mengen salzsaurem 3-Methyl-benzoldiazoniumchlorid und Sulfanilsäure (GRIESS, *B.* **15**, 2189). Beim Versetzen der Lösung von m-Toluidin mit Pyridin und Bromcyan in äther. Lösung entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des 1-m-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-m-tolylimids (S. 858) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 20, 45, 52; D. R. P. 155782; *Frdl.* **7**, 330; *C.* **1904** II, 1558; vgl. ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 340).

Giftwirkung von m-Toluidin: GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 367.

Verwendung. m-Toluidin findet Verwendung als Komponente einiger Azofarbstoffe, z. B. von Janusrot (*Schultz, Tab.* No. 240), Janusbraun (*Schultz, Tab.* No. 435).

Farbenreaktionen. Die Lösung von m-Toluidin in $H_2SO_4 + H_2O$ färbt sich auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4 + H_2O$ gelbbraun (LORENZ, *A.* **172**, 180). Setzt man zu der Lösung von m-Toluidin in $H_2SO_4 + H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht sehr bald eine dunkelrote Färbung (Lo.). Eine äther. Lösung der Base, mit dem gleichen Volumen Wasser und einigen Tropfen klarer Chlorkalklösung versetzt, gibt eine trübe, bräunlichgelbe Wasserschicht und eine rötlich schimmernde Ätherschicht; die abgehobene äther. Schicht, mit dem gleichen Vol. Wasser und einem Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt, liefert eine schwach violette Färbung der unteren Schicht (Lo.).

Nachweis und Bestimmung von Toluidin im Gemisch mit o-Toluidin: Man bindet die Basen an Salzsäure, scheidet das meiste o-Salz durch Krystallisation ab und führt die Basen der Mutterlauge in Dimethylderivate über; aus letzteren wird direkt oder nach vorangegangener Fraktionierung durch Behandeln der salzsauren Salze mit Natriumnitrit das schwer lösliche salzsaure 6-Nitroso-3-dimethylamino-toluol dargestellt (WURSTER, RIEDEL, *B.* **12**, 1802).

Additionelle Verbindungen des m-Toluidins. Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{13}H_{12}O_6N_4 = C_7H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Nadeln. F: 93° (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) $C_{14}H_{14}O_6N_4 = C_7H_9N + C_7H_5O_6N_3$. Hellrote Nadeln. F: 62—63° (NOE., So.).

Salze des m-Toluidins mit anorganischen Säuren. $C_7H_9N + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 228°; Kp_{728}: 247,8°; Kp_{760}: 249,8° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). 100 Tle. Wasser von 12° lösen 96,30 Tle., 100 Tle. 94 volumprozentigen Alkohols lösen bei 9° 61,91 Tle. Salz (LORENZ, *A.* **172**, 183). — $2C_7H_9N + H_2SO_4$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 14° lösen 6,25 Tle., 100 Tle. 94 volumprozentigen Alkohols lösen bei 15° 0,41 Tle. (Lo.). — $2C_7H_9N + H_2S_2O_3$. Blättchen (WAHL, *Bl.* [3] **27**, 1220). — $C_7H_9N + HNO_3$. Tafeln. 100 Tle. Wasser von 15,5° lösen 16,42 Tle., 100 Tle. 94 volumprozentigen Alkohols lösen bei 15° 46,09 Tle. Salz (Lo.). — $2C_7H_9N + H_3PO_4$. Geht beim Schütteln mit Äther oder Lösen in siedendem Alkohol oder Wasser zum Teil in $C_7H_9N + H_3PO_4$ (s. u.) über (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 243). — $C_7H_9N + H_3PO_4$. Blättchen (aus siedendem Wasser) (RAI., SCHT.).

Salze des m-Toluidins mit organischen Verbindungen sauren Charakters, soweit sie in diesem Handbuch vor m-Toluidin abgehandelt sind. Salze der Oxalsäure (Bd. II, S. 502), m-Toluidin-oxalate: $2C_7H_9N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Blättchen, sehr unbeständig. Verliert beim Waschen mit Äther Toluidin und geht beim Abdampfen mit Alkohol in das Salz $3C_7H_9N + 2C_2H_2O_4$ über (Lo., *A.* **172**, 182). — $3C_7H_9N + 2C_2H_2O_4$. Blättchen. 100 Teile Wasser von 15° lösen 1,45 Teile, 100 Teile 94 volumprozentigen Alkohols lösen bei 14° 0,96 Teile, 100 Teile Äther bei 15,5° 0,128 Teile Salz (Lo.). — $C_7H_9N + C_2H_2O_4$. Nadeln. 100 Teile Wasser lösen bei 13° 2,65 Teile, 100 Teile 94 volumprozentigen Alkohols lösen bei 15° 1,77 Teile, 100 Teile Äther lösen bei 15° 0,130 Teile Salz (Lo., *A.* **172**, 181). — Salz der Weinsäure (Bd. III, S. 481) $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. Krystalle. F: 149° (Zers.) (MINGUIN, WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 981). — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols (Bd. VI, S. 265), m-Toluidin-pikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Monokline (JERUSALEM, *Soc.* **95**, 1284) Krystalle (aus Alkohol). D: 1,491 (J.). Löslich in Benzol von 21° zu 0,06% (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1022). Zersetzt sich oberhalb 180° (J.). — Salz der p-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 9) $C_7H_9N + C_7H_8O_2S$. Nadeln. F: 119°; löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (E. VON MEYER, E. MEYER, *J. pr.* [2] **68**, 289). — Salz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97) $C_7H_9N + C_7H_8O_3S$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem m-Toluidin beim Erhitzen auf 200° (neben 6-p-Tolylmercapto-3-amino-toluol, Syst. No. 1855) (E. v. ME., E. ME., *J. pr.* [2] **66**, 290). Nadeln oder Prismen. F: 161°. — Salze der Benzosäure-o-sulfonsäure (Bd. XI, S. 369): neutrales Salz $2C_7H_9N + C_7H_6O_5S$. Körner. F: 163,5° (REMSEN, COATES, *Am.* **17**, 313). — Saures Salz $C_7H_9N + C_7H_6O_5S + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Verliert das Wasser bei 104° und schmilzt bei 110°; leicht löslich in Wasser (RE., Co.). — Salz der Phenylsulfamidsäure (S. 578) $C_7H_9N + C_6H_7O_3NS$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. β-m-Tolyl-hydroxylamin (Syst. No. 1933) und 1 Mol.-Gew. Thionylanilin in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 990). Krystallpulver, verkohlt bei 250°, ohne zu schmelzen. — Salz der o-Tolylsulfamidsäure (S. 831) $C_7H_9N + C_7H_9O_3NS$. F: 208° (M., P., *B.* **31**, 992).

Verbindungen des m-Toluidins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen. $3C_7H_9N + 3HCl + ZnCl_2$. Nadeln (BASE, *Am.* **20**, 655). — $3C_7H_9N + 3HBr + ZnBr_2$. Nadeln und Prismen (BA.). — $2C_7H_9N + 2HCl + ZnCl_2$. Nadeln (BA.). — $2C_7H_9N + 2HBr + ZnBr_2 + 2H_2O$. Prismen (BA.). — $2C_7H_9N + 2HCl + HgCl_2$. Blättchen (SWAN, *Am.* **20**, 626). — $C_7H_9N + HCl + HgCl_2$. Tafeln (Sw.). — $C_7H_9N + HCl + 2HgCl_2$. Tafeln. Schwer löslich (Sw.). — $C_7H_9N + HCl + SnCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (SLAGLE, *Am.* **20**, 642). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_4 + H_2O$. Monoklin prismatische (SMITH, *Am.* **20**, 643; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 381) Tafeln (SL., *Am.* **20**, 642). — $3C_7H_9N + 3HCl + SbCl_3$. Rhombische (HIGBEE, *Am.* **23**, 157) Tafeln. — $2C_7H_9N + 2HCl + SbCl_3 + H_2O$. Krystallkörner (HI.). — $2C_7H_9N + 2HBr + SbBr_3$. Hellgelbe Nadeln (HI.). — $3C_7H_9N + 3HI + 2SbI_3$. Ziegelrote Prismen (HI.). — $C_7H_9N + HI + BiI_3$. Bräunlich rote Krystalle (aus Alkohol) (KRAUT, *A.* **210**, 323). — $4C_7H_9N + 4HCN + Fe(CN)_2$. Krystallinischer Niederschlag (EISENBERG, *A.* **205**, 270). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (WIDMAN, *B.* **13**, 677).

Funktionelle Derivate des m-Toluidins.

Methyl-m-toluidin $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluidin und CH_3I; man befreit das Produkt durch Ausfällen seiner äther. Lösung mit Schwefelsäure vom Toluidin, dampft die äther. Lösung ein und erhitzt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, welches das Dimethyl-m-toluidin unangegriffen läßt; das entstandene N-Methyl-[acet-m-toluidid] verseift man mit verd. Schwefelsäure (1 Teil H_2SO_4 + 3 Teile H_2O) (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **11**, 2279). — Flüssig. Kp: 206—207° (M., R., N.). Bei Einw. von nitrosen Gasen

(aus Salpetersäure + As_2O_3) entsteht Methyl-[4(?)-nitro-3-methyl-phenyl]-nitrosamin (S. 878) (STOERMER, HOFFMANN, *B.* 31, 2534). — $2 C_8H_{11}N + 2 HCl + PtCl_4$ (M., R., N.).

Dimethyl-m-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. m-Toluidin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in Gegenwart von Natronlauge, neben etwas Trimethyl-m-tolyl-ammoniumjodid (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 11, 2280). Beim 48-stdg. Erhitzen von m-Toluidin mit Methylalkohol und Salzsäure auf 200° (VAN ROMBURGH, *R.* 3, 414). Bei 3-stdg. Erhitzen von m-Toluidin mit $1^1/_4$ Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf 150° (BIELECKI, KOLENIEW, *C.* **1908** II, 877). Bei der Destillation von Trimethyl-m-tolyl-ammoniumhydroxyd (M., RE., N., *B.* 11, 2280). — Gelbliches Öl. Kp: 215° (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1797), 206—207° (B., K.). Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}4 \times 10^{-9}$ (berechnet aus der durch Zusatz von Dimethyl-m-toluidin bewirkten Erhöhung der Löslichkeit von Zimtsäure in Wasser) (GOLDSCHMIDT, KELLER, *B.* 35, 3547). — Dimethyl-m-toluidin liefert in verd. salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit 6-Nitroso-3-dimethylamino-toluol (WU., RIE.). Gibt, in eisessigsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure versetzt, 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-toluol neben geringen Mengen 6-Nitro-3-dimethylamino-toluol (WU., RIE.; vgl. BRADY, GIBSON, *Soc.* **119** [1921], 102). Nitriert man mit verd. Salpetersäure oder kaltgehaltener Salpeterschwefelsäure, so erhält man neben geringen Mengen 6-Nitro-3-dimethylamino-toluol und neben etwas 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-toluol ein Dinitro-3-dimethylamino-toluol(?) vom Schmelzpunkt 168° (S. 879) (WU., RIE.; vgl. BR., GI.). Trägt man eine Lösung von 1 Vol. Dimethyl-m-toluidin in 2 Vol. Schwefelsäure in Salpetersäure (D: 1,51) ein und kocht die Lösung unter zeitweisem Zutropfen von Salpetersäure, bis sie schwach gelb geworden ist, so erhält man 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol (v. Ro., *R.* 3, 414). Beim Versetzen einer Lösung von 7,4 g Natriumnitrit und 4 g Natriumhydroxyd in 54 g Wasser mit einer Lösung von 14,5 g Dimethyl-m-toluidin und 10 g Anilin in der berechneten Menge Salzsäure, unter Kühlung, wird 4-Dimethylamino-2-methyl-azobenzol (Syst. No. 2173) gebildet (SAMELSON, *B.* 33, 3479). — $2 C_9H_{13}N + 4 HCN + Fe(CN)_2 + 2 H_2O$. Nadeln (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826). — $2 C_9H_{13}N + 3 HCN + Fe(CN)_3 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln (WU., RO.). — $2 C_9H_{13}N + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbe Würfel (M., RE., N., *B.* 11, 2280).

Trimethyl-m-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht neben Dimethyl-m-toluidin beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. m-Toluidin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in Gegenwart von Natronlauge (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 11, 2280). — Die freie Base ist nur in Lösung erhalten; die Lösung liefert bei der Destillation Dimethyl-m-toluidin. — Chloroplatinat $2 C_{10}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Würfel.

Äthyl-m-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Kp: 221—222° (korr.) (WEINBERG, *B.* 25, 1613).

Diäthyl-m-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. Kp: 231—231,5° (W., *B.* 25, 1613).

Diallyl-m-toluidin $C_{13}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. m-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Allyljodid in Gegenwart von Sodalösung. — Kp: 245—249°. D^{10}: 0,9430 (MENSCHUTKIN, SSIMANOWSKI, Ж. 35, 205; *C.* **1903** II, 28).

Phenyl-m-toluidin, 3-Methyl-diphenylamin $C_{13}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Destillieren von 5-Oxy-3-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1855) über Zinkstaub im Wasserstoffstrome (ZEGA, BUCH, *J. pr.* [2] 33, 541). Bei der Destillation von m-Tolyl-anthranilsäure (Syst. No. 1894) (ULLMANN, *A.* 355, 325). — F: 30°; Kp_{724}: 315°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (U.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch etwas HNO_3 intensiv grün gefärbt (Z., B.).

[2.4-Dinitro-phenyl]-m-toluidin, 2'.4'-Dinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus m-Toluidin und 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol (Bd. V, S. 263) beim Erwärmen im Wasserbade (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] 68, 257), oder in alkoh. Lösung (BLANKSMA, *R.* 24, 323) oder beim Erhitzen in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat auf 200° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 29, 237; *B.* 36, 31). — Ockerrote Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 161° (REV., CR.), 159° (REI.), 158° (B.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in Äther, sehr wenig in Eisessig (REV., CR.), ziemlich leicht in absol. Alkohol (REI.).

Pikryl-m-toluidin, 2'.4'.6'-Trinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und m-Toluidin (LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* 41, 1305) in Alkohol (BUSCH, PUNGS, *J. pr.* [2] 79, 549). Aus 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-azobenzol (Syst. No. 2092) beim Erhitzen mit m-Toluidin in Toluol, neben anderen Produkten (L., G., *B.* 41, 1305). — Existiert in einer gelben und einer roten Form. Die gelbe Form krystallisiert aus mit wenig Salzsäure angesäuerter alkoh. Lösung in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 130°; die rote Form krystallisiert aus durch Zusatz einiger Tropfen

Ammoniak alkalisch gemachter alkoh. Lösung in orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt $129^1/_2{}^0$ (B., P.). Beide Formen sind leicht löslich in Benzol und Aceton, weniger in Alkohol, noch weniger in Äther (B., P.).

Diphenyl-m-toluidin, 3-Methyl-triphenylamin $C_{19}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen sowohl von 3-Chlor-toluol als auch von 2-Chlor-toluol mit Diphenylaminkalium auf 240—245° (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **31**, 2988; H., *B.* **34**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69—70°; Kp_{60}: 275° (H., B.). In den meisten Solvenzien, besonders in Eisessig erheblich leichter löslich als Triphenylamin (H., *B.* **39**, 2764 Anm.). Wird in konz. Schwefelsäure durch Spuren eines Nitrats, Chlorats, Chromats, $FeCl_3$ usw. intensiv blau gefärbt (H., B.). Wird in Eisessiglösung von salpetriger Säure in ein Mononitroderivat übergeführt (H., B.). Kombiniert sich mit Benzoldiazoniumchlorid in Eisessig zu 4-Diphenylamino-2-methyl-azobenzol (Syst. No. 2173) (H., *B.* **39**, 2764).

x-Nitro-3-methyl-triphenylamin $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_{19}H_{16}(NO_2)N$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf Diphenyl-m-toluidin in Eisessig (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **31**, 2989; vgl. H., *B.* **34**, 40). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°.

m.m-Ditolylamin, 3.3'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2NH$. *B.* Aus salzsaurem m-Toluidin und m-Toluidin bei 210—240° (COSACK, *B.* **13**, 1091). Neben m-Toluidin, aus m-Kresol, Chlorzinkammoniak und NH_4Cl bei 330—340° (MERZ, MÜLLER, *B.* **20**, 549). — Bleibt bei —12° flüssig (ME., MÜ.). Kp: 319—320° (C.), 321—324° (ME., MÜ.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (C.).

Methylen-di-m-toluidin, Di-m-toluidino-methan $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von m-Toluidin mit wäßr. Formaldehydlösung in Gegenwart von Alkohol und KOH (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 44). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{13}: 146°.

Polymeres Methylen-m-toluidin vom Schmelzpunkt 182—183° $(C_8H_9N)_x = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH_2)_x$. *B.* Beim Schütteln von m-Toluidin mit wäßr. Formaldehydlösung neben einer isomeren oder polymeren Verbindung vom Schmelzpunkt 148—149° (s. u.) (BI., R., *B.* **36**, 42). — F: 182—183°. Geht beim Lösen in Benzol in die Verbindung vom Schmelzpunkt 148—149° über.

Polymeres Methylen-m-toluidin vom Schmelzpunkt 148—149° $(C_8H_9N)_x = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH_2)_x$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Amorph. F: 148—149°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und CS_2, schwer in Ligroin, Äther, sehr wenig in Alkohol (B., R., *B.* **36**, 42).

[4-Chlor-benzal]-m-toluidin $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus m-Toluidin und 4-Chlor-benzaldehyd (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 264). — Blättchen (aus Alkohol). F: 32°.

N-m-Tolyl-isobenzaldoxim $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \overset{}{\underset{O}{<>}} CH \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4194.

Cinnamal-m-toluidin, Zimtaldehyd-m-tolylimid $C_{16}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und Zimtaldehyd (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 1955). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 124° (korr.). Löslich in organischen Flüssigkeiten mit gelber, in Eisessig mit roter Farbe.

[Diphenyl-methylen]-m-toluidin, Benzophenon-m-tolylimid $C_{20}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus m-Toluidin und Benzophenon in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 160° (REDDELIEN, *B.* **42**, 4761). — Gelbe vierseitige Säulen. F: 82,5°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Benzol. — Wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren in m-Toluidin und Benzophenon gespalten.

Glutacondialdehyd-bis-m-tolylimid bezw. 1-m-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-m-tolylimid $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. — Hydrobromid $C_{19}H_{20}N_2 + HBr$. Zur Frage der Konstitution vgl. die bei der analogen Anilin-Verbindung (S. 204) angeführten Literaturstellen. *B.* Man fügt eine äther. Lösung von Bromcyan zu einer alkoh. Lösung von m-Toluidin und Pyridin (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 45; D. R. P. 155782; *C.* **1904 II**, 1558). Blauglänzende, violettbraune Blättchen von länglicher Sechseckform oder blauschimmernde Nadeln. F: 143°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. Beim Kochen mit m-Toluidin erfolgt Zerfall unter Bildung von N-m-Tolyl-pyridiniumbromid.

m-Tolyliminomethyl-acetylaceton bezw. **m-Toluidinomethylen-acetylaceton** $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Di-m-tolyl-formamidin (S. 860) und Acetylaceton bei 125° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1152). — Nadeln. F: 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Salicylal-m-toluidin, Salicylaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und m-Toluidin (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 443). — Gelbliche Prismen (aus Methylalkohol). F: 39,5° (korr.); sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (SE., SH., *Soc.* **95**, 443). Zeigt Phototropie; die aus den Lösungen ausgeschiedenen Krystalle sind hellgelb und werden, dem Sonnenlicht ausgesetzt, orangefarben (SE., SH., *Soc.* **95**, 442). Von den beiden phototropen Formen zeigt nur die gelbe beim Abkühlen mit fester CO_2 Thermotropie, indem sie sich heller färbt (SE., SH., *Soc.* **95**, 1945). Die Lösungen in Äther, Benzol, Petroläther sind etwas heller gefärbt als die in Chloroform, Alkohol, Eisessig (SE., SH., *Soc.* **95**, 1945). — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Gelber, amorpher Niederschlag. F: 182° (korr.); ist bei höheren Temperaturen thermotrop; wird durch Wasser hydrolysiert (SE., SH., *Soc.* **95**, 1945). — Pikrat $C_{14}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (korr.) (SE., SH., *Soc.* **95**, 1945).

[5-Brom-2-oxy-benzal]-m-toluidin $C_{14}H_{12}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus m-Toluidin und 5-Brom-2-oxy-benzaldehyd (SE., SH., *Soc.* **95**, 1953). — Gelbe Tafeln und dunklere Prismen (aus Alkohol). F: 102—103° (korr.). Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. Thermotrop.

[3-Nitro-2-oxy-benzal]-m-toluidin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus m-Toluidin und 3-Nitro-2-oxy-benzaldehyd (SE., SH., *Soc.* **95**, 1953). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, löslich in Alkohol, Äther, Petroläther. Die Lösung in Chloroform fluoresciert grün. Thermotrop.

[5-Nitro-2-oxy-benzal]-m-toluidin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus m-Toluidin und 5-Nitro-2-oxy-benzaldehyd (SE., SH., *Soc.* **95**, 1954). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (korr.). Thermotrop.

[3-Oxy-benzal]-m-toluidin, 3-Oxy-benzaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus m-Toluidin und 3-Oxy-benzaldehyd in Alkohol (SE., SH., *Soc.* **95**, 1951). — Farblose Prismen (aus Benzol auf Zusatz von Petroläther). F: 106—107° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

[4-Oxy-benzal]-m-toluidin, 4-Oxy-benzaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus m-Toluidin und 4-Oxy-benzaldehyd in heißem Benzol (SE., SH., *Soc.* **95**, 1951). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol), fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 181° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, löslich in Chloroform, Benzol, schwer löslich in Petroläther; die Lösungen in Äther und in Benzol sind fast farblos, die übrigen sind gelb. Die gelblichen Krystalle sind thermotrop.

Anisal-m-toluidin, Anisaldehyd-m-tolylimid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und m-Toluidin (SE., SH., *Soc.* **95**, 1952). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 59° (korr.). Löslich in organischen Flüssigkeiten. Die Lösung in Eisessig ist gelb. — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Gelbliches Pulver. F: 174° (korr.).

[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-m-toluidin $C_{14}H_{11}ONBr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 408) und 2 Mol.-Gew. m-Toluidin in Äther bei 1—2-tägigem Stehen (AUWERS, DOMBROWSKI, *B.* **41**, 1056). Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 82) und m-Toluidin (A., D.). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 155,5—157°. Leicht löslich in den meisten heißen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther.

N-m-Tolyl-isoanisaldoxim $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\underset{O}{<>}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

[6-Oxy-3-methyl-benzal]-m-toluidin, p-Homosalicylaldehyd-m-tolylimid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus m-Toluidin und 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 1952). — Schwach orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 70° (korr.). Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. Thermotrop.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-m-tolylimid $C_{18}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus m-Toluidin und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) (SE., SH., *Soc.* **95**, 1954). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91,5° (korr.). Löslich in organischen Flüssigkeiten. Thermotrop.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-m-toluidin, Vanillin-m-tolylimid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluidin und Vanillin (Bd. VIII, S. 247) (SE., SH., *Soc.* **95**, 1954). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 96° (korr.). Die Lösungen in Alkohol und in Eisessig sind tiefgelb, die in Chloroform gelblich, die in Äther, Benzol, Petroläther farblos. Wird beim Zerreiben vorübergehend gelb.

Ameisensäure-m-toluidid, Form-m-toluidid $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von m-Toluidin mit Ameisensäure am Rückflußkühler (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1892). — Bleibt bei —18° flüssig. Kp_{724}: 278° (teilweise Zersetzung). Zerfällt bei längerem Sieden in CO und N.N'-Di-m-tolyl-formamidin (s. u.) (v. N.). Löst sich in abgekühlter rauchender Salpetersäure (D: 1,5) unter Bildung von 6-Nitro-3-amino-toluol (S. 877) (v. N.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401.

N.N'-Di-m-tolyl-formamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Form-m-toluidid (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1893). Aus dem Hydrochlorid des Dichlormethyl-formamidins (Bd. II, S. 90) und m-Toluidin in Benzol (DAINS, *B.* **35**, 2500). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 123°; leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (v. N.). — $C_{15}H_{16}N_2 + HCl$. Nädelchen. Schmilzt unter Schwärzung bei 214°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ (v. N.). — $2C_{15}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (v. N.).

Verbindung $C_{15}H_{16}N_2Br_2$. *B.* Aus N.N'-Di-m-tolyl-formamidin und Brom, beide gelöst in CS_2 (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1894). — Blättchen (aus Eisessig). Schwärzt sich bei 150° und zersetzt sich bei 262°. Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in siedendem $CHCl_3$.

Essigsäure-m-toluidid, Acet-m-toluidid $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von m-Toluidin mit Eisessig (BEILSTEIN, KUHLBERG, *Z.* **1870**, 103). — Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (SLIJPER, *Z. Kr.* **45**, 406). F: 65,5° (B., K., *A.* **156**, 83), 66° (SL.). Kp: 303° (B., K.); Kp_{14}: 182—183° (LÖB, SCHMITT, *Z. El. Ch.* **10**, 758). D^{15}: 1,141 (SL.). 100 Tle. Wasser von 13° lösen 0,44 Tle. (B., K., *A.* **156**, 83). Leicht löslich in Alkohol und Äther (SWARTS, *R.* **28**, 159). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **28**, 455. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1174,72 Cal. (SW., *C.* **1909** I, 1989; *R.* **28**, 162). — Bei der Chlorierung von 18 g Acet-m-toluidid in Eisessig-Lösung mit einer wäßr. Lösung von 5,2 g Natriumchlorat und 17 ccm Salzsäure unterhalb 20° entsteht 6-Chlor-3-acetamino-toluol (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2503) und daneben etwas 2-Chlor-3-acetamino-toluol (BAMBERGER, DE WERRA, *B.* **35**, 3718); wendet man 12 g Natriumchlorat und 35 ccm Salzsäure an, so erhält man 4.6-Dichlor-3-acetamino-toluol (RE., CR.); bei Anwendung von 24 g Natriumchlorat und 80 ccm Salzsäure bildet sich 2.4.6-Trichlor-3-acetamino-toluol (RE., CR.; COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1335). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Acet-m-toluidid in Wasser und Verseifung des Produktes mit alkoh. Kali erhält man 6-Brom-3-amino-toluol neben etwas höher bromiertem Produkte (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 963; vgl. WROBLEWSKI, *A.* **168**, 173). Läßt man 2 Mol.-Gew. Brom auf Acet-m-toluidid einwirken, so erhält man nach Verseifung des Reaktionsproduktes, neben 6-Brom-3-amino-toluol und geringer Menge 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol 2.4- und 2.6-Dibrom-3-amino-toluol (N., W., *B.* **13**, 970; vgl. OLIVIER, *R.* **44** [1925], 1109). Bei der Nitrierung von Acet-m-toluidid mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 15° entsteht als Hauptprodukt 6-Nitro-3-acetamino-toluol und daneben 4-Nitro-3-acetamino-toluol (Co., D., *Soc.* **83**, 331; vgl. B., K., *A.* **158**, 348). Geschwindigkeit der Hydrolyse des Acet-m-toluidids durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401. Beim Erhitzen von Acet-m-toluidid mit Benzidin und Schwefel entsteht ein gelber Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf. D.R.P. 171118; *C.* **1906** II, 648). — Acet-m-toluidid wird im Organismus von Hunden und Kaninchen einerseits in 3-Acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905), andererseits in nicht näher erforschte linksdrehende gepaarte Verbindungen umgewandelt (JAFFÉ, HILBERT, *H.* **12**, 316).

Chloressigsäure-m-toluidid, Chloracet-m-toluidid $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf m-Toluidin in gut gekühlter äther. Lösung (KUHARA, CHIKASHIGÉ, *Am.* **27**, 7). — F: 141°; ist auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und sublimiert beim Erhitzen (K., CH.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak Aminoessigsäure-m-toluidid (S. 869) und Iminodiessigsäure-di-m-toluidid (S. 869) (MAJERT, D.R.P. 59121; *Frdl.* **3**, 916).

Dichloressigsäure-m-toluidid, Dichloracet-m-toluidid $C_9H_9ONCl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von saurem malonsauren m-Toluidin (dargestellt aus Malonsäure und m-Toluidin in Äther) mit PCl_5 in Benzol; man entfernt die Beimengungen durch konz. Salzsäure und krystallisiert das Unge-

löste aus Wasser um (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2988). — Blättchen (aus Wasser). F: 98—100°. Sublimierbar.

Essigsäure-[methyl-m-toluidid], N-Methyl-[acet-m-toluidid] $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-m-toluidin mit Essigsäureanhydrid (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 11, 2279). — F: 66°.

Essigsäure-di-m-tolyl-amid, Acetyl-m.m-ditolylamin, 3.3'-Dimethyl-N-acetyl-diphenylamin $C_{16}H_{17}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von m.m-Ditolylamin mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (COSACK, *B.* 13, 1092). — Tafeln. F: 43°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, scheidet sich aber aus diesen Lösungsmitteln flüssig ab.

Propionsäure-m-toluidid, Propion-m-toluidid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Oxo-7-methyl-2-äthyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit Propionamid auf 160—170° (v. NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 51, 569). — Nadeln (aus Äther). F: 81°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (v. N.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* 95, 1401.

α-Brom-propionsäure-m-toluidid $C_{10}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid und m-Toluidin in Benzol (BISCHOFF, *B.* 31, 3237). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 80°.

α-Brom-buttersäure-m-toluidid $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-bromid und m-Toluidin in Benzol (BI., *B.* 31, 3237). — F: 79°.

Isobuttersäure-m-toluidid, Isobutyr-m-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben wenig 4-Oxo-7-methyl-2-isopropyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure mit Isobutyramid auf 150—200° (v. NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 51, 570). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 85°; äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (v. N.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* 95, 1401.

α-Brom-isobuttersäure-m-toluidid $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-bromid und m-Toluidin in Benzol (BISCHOFF, *B.* 31, 3237). — F: 91°.

α-Brom-isovaleriansäure-m-toluidid $C_{12}H_{16}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-bromid und m-Toluidin in Benzol (B., *B.* 31, 3237). — F: 135°.

Benzoesäure-m-toluidid, Benz-m-toluidid $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und Benzoylchlorid (JUST, *B.* 19, 983). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (SLIJPER, *Z. Kr.* 45, 407). F: 125° (SL.). D^{15}: 1,170 (SL.). 1 Teil löst sich in 7,872 Teilen absol. Alkohol bei 15° (BAUM, *B.* 37, 2955).

Benzoesäure-m-tolylimid-chlorid, N-m-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf Benz-m-toluidid (JUST, *B.* 19, 983). — Konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Oxalsäure-amid-m-toluidid, m-Tolyl-oxamid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man dampft Oxalsäure-bis-m-tolylamidin (s. u.) mit Eisessig bei 100° ein, zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und behandelt ihn dann mit siedendem Wasser, wobei m-Tolyl-oxamid sich löst und aus der erkalteten Lösung auskrystallisiert, während das daneben entstandene N.N'-Di-m-tolyl-oxamid ungelöst zurückbleibt (BLADIN, *Öf. Sv.* 1883, No. 10, S. 15). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 187—189°. Sublimierbar.

Oxalsäure-di-m-toluidid, N.N'-Di-m-tolyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von oxalsaurem m-Toluidin auf 155—158° (BAUER, *B.* 40, 2661). Bildung aus Oxalsäure-bis-m-tolylamidin s. im vorangehenden Artikel (BLADIN, *Bl.* [2] 41, 130). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131° (BL.). — Gibt mit PCl_5 in siedendem Benzol Oxalsäure-bis-m-tolylimidchlorid (S. 862) (BA.). Liefert beim Erhitzen mit rotem Quecksilberoxyd N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff (TAUSSIG, *M.* 25, 382).

Oxalsäure-bis-m-tolylamidin, „Cyan-m-toluidin" $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine verd. alkoh. Lösung von m-Toluidin (BLADIN, *Bl.* [2] 41, 129). — Tafeln. F: 200°. — Liefert durch Eindampfen mit Eisessig bei 100° und Behandeln des Produktes mit Wasser m-Tolyl-oxamid und N.N'-Di-m-tolyl-oxamid. — $C_{16}H_{18}N_4 + 2HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $C_{16}H_{18}N_4 + 2HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxalsäure-äthylester-[m-toluidid-oxim] $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Lösung von Chloroximinoessigsäureäthylester (Bd. II, S. 556) in wenig Äther und m-Toluidin (JOWITSCHITSCH, *B.* **39**, 3827). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 123°. Verhält sich gegen HNO_2 analog der entsprechenden o-Toluidinverbindung (S. 798).

Monothiooxalsäure-di-m-toluidid $C_{16}H_{16}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dithiodiglykolsäure-di-m-toluidid (S. 866) mit 25%iger Natronlauge (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 111). — Gelbe Nadeln und Blättchen. F: 88—89°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Äther, Chloroform und Benzol.

Monoselenooxalsäure-di-m-toluidid $C_{16}H_{16}ON_2Se$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CSe \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Diselendiglykolsäure-di-m-toluidid (S. 866) mit 25%iger Natronlauge, neben Selendiglykolsäure-di-m-toluidid (S. 866) (F., W., *A.* **360**, 123). — F: 73—74°.

Oxalsäure-bis-m-tolylimidchlorid $C_{16}H_{14}N_2Cl_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot CCl:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-di-m-toluidid und PCl_5 in siedendem Benzol (BAUER, *B.* **40**, 2661; D. R. P. 193633; *C.* **1908** I, 1001). — Gelbe Prismen (aus Gasolin). F: 72°; schwer löslich in Gasolin, sonst leicht löslich (B., *B.* **40**, 2661; D. R. P. 193633). — Gibt beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei 90—95° 6-Methyl-isatin (Syst. No. 3221) (B., *B.* **40**, 2662; **42**, 2116; D. R. P. 193633).

Malonsäure-mono-m-toluidid, N-m-Tolyl-malonamidsäure $C_{10}H_{11}O_3N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Malonsäure auf 105° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2975). — Blätter. F: 99—101°.

Phthalsäure-mono-m-toluidid, N-m-Tolyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{13}O_3N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1,1 Mol.-Gew. Phthalsäure (Bd. IX, S. 791) oder Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit 1 Mol.-Gew. m-Toluidin und erwärmt das erhaltene N-m-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit 10%iger Natronlauge im Wasserbade (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1865, 1887). — Nadeln (aus Benzol), Platten (aus Alkohol). F: 159—161°. Sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, CCl_4, löslich in 95%igem Alkohol, sehr leicht löslich in Nitrobenzol.

Phenylmalonsäure-m-toluidid-nitril, Phenylcyanessigsäure-m-toluidid $C_{16}H_{14}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Phenylcyanessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 854) (HESSLER, *Am.* **39**, 76). — F: 131°. Löslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

m-Tolyl-carbamidsäure-äthylester, m-Tolyl-urethan $C_{10}H_{13}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) auf m-Toluidin (COSACK, *B.* **13**, 1090). — Bleibt bei —47° flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geht beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser in N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff über.

m-Tolyl-carbamidsäure-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{13}H_{19}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus linksdrehendem Amylalkohol und m-Tolylisocyanat (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 396). — Zähflüssiges Öl. Die Lösung in Chloroform ist rechtsdrehend.

m-Tolyl-carbamidsäure-l-menthylester $C_{18}H_{27}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus l-Menthol (Bd. VI, S. 28) und m-Tolylisocyanat (Go., F., *Ph. Ch.* **14**, 398). — Prismen. F: 47°. $[\alpha]_D^{21,4}$: —71,43° (in Chloroform; p = 5,5791).

m-Tolyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem m-Toluidin und KCNO in wäßr. Lösung (COSACK, *B.* **12**, 1450; **13**, 1089). Aus m-Toluidin und KCNO in essigsaurer Lösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 275). Aus m-Tolylcyanamid (S. 863) und verdünnter siedender Salzsäure (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**, 163). — Blättchen (aus Wasser). F: 142° (C.; P.). — Gibt in Eisessig-Lösung mit überschüssigem festem Natriumnitrit N-Nitroso-N-m-tolyl-harnstoff (S. 870) (WA., WL., *J. pr.* [2] **59**, 283). N-Nitroso-N-m-tolyl-harnstoff bildet sich auch als Hauptprodukt, neben m-Toluoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193a) und wenig m-Tolylisocyanat, beim Eintröpfeln einer Suspension von 15 g m-Tolyl-harnstoff in 500 ccm Wasser, das 14,6 g Salzsäure (D: 1,19) enthält, in eine Lösung von 7 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser unter Kühlung (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 269); versetzt man die Suspension von 15 g m-Tolyl-harnstoff in 300 ccm verd. Salzsäure [150 ccm Salzsäure (D: 1,19) + 150 ccm Wasser] mit einer Lösung von 16 g Natriumnitrit in 80 ccm Wasser bei 10—15°, so erhält man als Hauptprodukt m-Tolylisocyanat neben etwas m-Toluoldiazoniumchlorid (H., D., *M.* **27**, 273).

N-Allyl-N'-m-tolyl-harnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus m-Toluidin und Allylisocyanat (Bd. IV, S. 214) in Benzol (MENNE, *B.* **33**, 661, 663). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

N-l-Menthyl-N'-m-tolyl-harnstoff $C_{18}H_{28}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Menthyl]-isocyanat (S. 25) und m-Toluidin (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 305). — Nadeln (aus Alkohol) F: 197°. $[\alpha]_D$: —81,59° (in Pyridin, 0,4412 g in 20 ccm Lösung), —75,51° (in Alkohol, 0,5561 g in 50 ccm Lösung).

N-Phenyl-N'-m-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und Phenylisocyanat in Äther (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* **22**, 840). Aus N-Phenyl-N'-m-tolyl-thioharnstoff in heißer alkoholischer Lösung und Silbernitratlösung (DIXON, *Soc.* **67**, 560, 562). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (D.; MEHNER, *J. pr.* (2) **65**, 426).

N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von m-Toluidin mit Harnstoff (TAUSSIG, *M.* **25**, 382). Beim Erhitzen von N.N'-Di-m-tolyl-oxamid mit rotem Quecksilberoxyd (T.). Beim Erhitzen von feuchtem m-Tolyl-carbamidsäure-äthylester (COSACK, *B.* **13**, 1090). Beim Erhitzen von m-Tolyl-harnstoff mit m-Toluidin auf 150—160° (Co., *B.* **13**, 1090). Aus m-Tolylisocyanat und m-Toluidin (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1089). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (Co.), 203° (G., CA., *B.* **25**, 1089), 221° (T.). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol (Co.).

N-Cyan-m-toluidin, m-Tolyl-cyanamid $C_8H_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus m-Tolyl-thioharnstoff und überschüssigem $CuSO_4$ in siedender alkalischer Lösung (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1198; *A. ch.* [8] **15**, 159). Aus m-tolyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium durch 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in alkal. Lösung (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 367, 377). — Nahezu farblose, zähe Flüssigkeit (einmal in Form grauweißer Nadeln vom Schmelzpunkt 33° erhalten), die in Berührung mit Wasser in das Hydrat $C_8H_8N_2 + {}^1/_2H_2O$, farblose, leicht verwitternde Blättchen vom Schmelzpunkt 27°, übergeht (P.). — Geht durch Kochen mit Salzsäure in m-Tolyl-harnstoff über (P.). Das Alkalisalz liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid 4-Cyanamino-2-methyl-azobenzol (Syst. No. 2173) (P., *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1120; *A. ch.* [8] **15**, 238).

N.N'-Diphenyl-N''-m-tolyl-guanidin $C_{20}H_{19}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus m-Toluidin und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff durch Bleihydroxyd in siedender alkoh. Lösung (ALWAY, VIELE, *Am.* **28**, 296). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Benzol in der Wärme, löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{19}N_3 + HCl$. Farblose Platten. F: 195°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{19}N_3 + HNO_3$. Farblose Krystalle. F: 179° (Zersetzung). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Wasser. — $2C_{20}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen. F: 237°.

N-m-Tolyl-N'-guanyl-guanidin, ω-m-Tolyl-biguanid $C_9H_{13}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen von salzsaurem m-Toluidin und Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) auf 155°; aus der Lösung des Hydrochlorids in warmem Wasser fällt man die freie Base mit Natronlauge (BEUTEL, *A.* **310**, 343). — Schüppchen mit $3H_2O$. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung: 76° (Zersetzung), der wasserfreien: 129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — $C_9H_{13}N_5 + HCl + {}^1/_2H_2O$. Krystalle, die das Krystallwasser schon an der Luft verlieren. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 211° (unkorr.).

m-Tolyl-carbamidsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{18}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Tolylisocyanat und rechtsdrehendem Oxim des d-Carvons (Bd. VII, S. 156) (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 400). — Nadeln. F: 141—142°. $[\alpha]_D^{18}$: +29,79° (in Chloroform; p = 2,7402).

m-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, m-Tolyl-thiourethan $C_{10}H_{13}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von m-Tolylsenföl mit absol. Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* **207**, 160, 162). — Krystalle. F: 67—68°. — $AgC_{10}H_{12}ONS$. Niederschlag.

m-Tolyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung des m-Tolylsenföls (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 719). Aus m-tolyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium durch 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Wasser (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 366, 377). — Prismen (aus Alkohol). F: 110—111° (DIXON, *Soc.* **63**, 328; H., B.). Mäßig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W., L.). — Gibt mit $CuSO_4$ in siedender alkalischer Lösung m-Tolyl-cyanamid (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1198; *A. ch.* [8] **15**, 159).

N-Phenyl-N'-m-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eindampfen der alkoh. Lösung von Phenylsenföl mit m-Toluidin oder von m-Tolylsenföl mit Anilin (DIXON, *Soc.* **87**, 557). Aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und m-Toluidin in siedendem Eisessig oder Alkohol (v. WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 226). — Prismen aus Alkohol. F: 91—92° (D.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, CS_2 und Benzol (D.). — Gibt in heißer alkoholischer Lösung mit Silbernitratlösung N-Phenyl-N'-m-tolyl-harnstoff (D.).

N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Alkohol und CS_2 (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 718) in Gegenwart von etwas Kaliumhydroxyd (POZZI-ESCOT, *C. r.* **139**, 450). Aus m-Toluidin in wenig Wasser und CS_2 in Gegenwart von 3%iger H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **36**, 4374). Bei längerem Stehen oder kurzem Erhitzen von m-tolyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium in wäßriger oder alkoholischer Lösung (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 377). — Nadeln. F: 122° (W., L.; H., BA.), 120—121° (P.-E.), 111—111,5° (DIXON, *Soc.* **63**, 328; v. BR., BE.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2, kaum in siedendem Wasser (W., L.). Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (WEITH, LANDOLT, *B.* **8**, 719) oder kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* **56**, 403) in m-Tolylsenföl übergeführt.

N-m-Tolyl-N'-propionyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) und m-Toluidin (DIXON, *Soc.* **69**, 858). — Prismen (aus Alkohol). F: 86—87°.

N.N'-Diphenyl-N-m-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{22}H_{23}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und m-Tolylsenföl bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 716). — Nedeln (aus Aceton). F: 185°.

N.N'-Di-o-tolyl-N-m-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{24}H_{27}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin (S. 825) und m-Tolylsenföl bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 717). — Nadeln (aus Aceton). F: 157°.

m-Tolyl-dithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus m-Toluidin, CS_2 und wäßr. Ammoniak (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 377). Das Bariumsalz entsteht aus m-Toluidin, CS_2 und Bariumhydroxyd in wäßr. Alkohol (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3027). — Das Ammoniumsalz wandelt sich bei längerem Stehen oder bei kurzem Erhitzen in wäßriger oder alkoholischer Lösung in N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff um (H., B.). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen des Bariumsalzes (L.). Die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ m-Tolyl-thioharnstoff mit 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Gegenwart von Alkali m-Tolyl-cyanamid (H., B., *J. pr.* [2] **65**, 377). — $NH_4C_8H_8NS_2$. Nadeln. In Alkohol und Wasser ziemlich löslich (H., B.). — $Ba(C_8H_8NS_2)_2$. Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (L.). — $Ni(C_8H_8NS_2)_2$. Gelbbraune, glänzende Blättchen (L.).

m-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_9H_{11}NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bariumsalz der m-Tolyl-dithiocarbamidsäure und CH_3I (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3027). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°.

m-Tolyl-dithiocarbamidsäure-carbäthoxymethylester $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der m-Tolyl-dithiocarbamidsäure und Chloressigester in Alkohol, neben m-Tolyl-rhodaninsäure $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CS \cdot S \\ OC\text{——}CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (ANDREASCH, *M.* **26**, 401). — Prismen (aus Alkohol). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit 3-Nitro-benzaldehyd, Eisessig und Natriumacetat m-Tolyl-[3-nitro-benzal]-rhodaninsäure $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CS \cdot S \\ OC\text{——}C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

N-Benzoyl-N-cyan-m-toluidin, m-Tolyl-benzoyl-cyanamid $C_{15}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung von m-Tolyl-cyanamid mit Benzoylchlorid (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 377). — Krystalle (aus Benzol durch Ligroin). F: 69°.

m-Tolylisocyanat, m-Tolylcarbonimid $C_8H_7ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CO$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf m-Toluoldiazoniumsalzlösung in Gegenwart von Kupferpulver (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1089). Man läßt zu einer Suspension von 15 g m-Tolylharnstoff in 300 ccm Salzsäure [150 ccm Salzsäure (D: 1,19) + 150 ccm Wasser] rasch unter Rühren eine Lösung von 16 g $NaNO_2$ in 80 ccm Wasser bei 10° bis 15° einlaufen (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 273). — Kp: 183° (H., D.), 195—198° (G., C.). — Liefert mit m-Toluidin N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff (G., C.).

m-Tolylisothiocyanat, m-Tolylsenföl $C_8H_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CS$. *B.* Aus N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff bei 1/2 bis 1-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 719) oder 5 Minuten langem Kochen mit Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* 59, 403; v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] 75, 205). — Flüssig. Erstarrt noch nicht bei —20°; $Kp_{732,2}$: 244° (WEITH, L.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200° bis 230° m-Toluylsäure-nitril (Bd. IX, S. 477) (WEITH, L.). Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung entsteht m-Tolyl-thioharnstoff (WEITH, L.).

Monothiokohlensäure-diäthylester-m-tolylimid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des m-Tolyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylesters und C_2H_5I im geschlossenen Rohr bei 100° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 162). — Öl. Siedet oberhalb 250° unter teilweiser Zersetzung. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180—200° schwefelsaures m-Toluidin und Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester (Bd. III, S. 133).

m-Toluidin-N.N-dicarbonsäure-bis-[N.N'-diphenyl-amidin], Tetraphenyl-m-tolyl-biguanid $C_{33}H_{29}N_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus m-Toluidin und Carbodiphenylimid in absol. Alkohol, neben N.N'-Diphenyl-N''-m-tolyl-guanidin, von dem es durch Auskochen mit 90%igem Alkohol getrennt wird (ALWAY, VAIL, *Am.* 28, 295). — Weiße Krystalle. F (unscharf): 136°. Leicht löslich in Benzol, schwer in heißem absol. Alkohol, sehr wenig in Äther, Ligroin, Wasser und heißem verdünntem Alkohol. — $C_{33}H_{29}N_5 + HCl$. Weiß, krystallinisch. — $2C_{33}H_{29}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarben, amorph. F: 140° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

m-Toluidinoessigsäure, N-m-Tolyl-glycin $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. m-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure (EHRLICH, *B.* 15, 2011). Bei der Einw. von Eisen und einer wäßr. Lösung von Chloressigsäure auf m-Nitro-toluol in der Wärme (Höchster Farbw., D. R. P. 175797; *C.* 1906 II, 1700). — Feste Masse. — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Grasgrüne Schuppen (E.).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigester mit 2 Mol.-Gew. m-Toluidin ohne Lösungsmittel im Wasserbade (GAULT, *C. r.* 145, 126; *Bl.* [4] 3, 372), in äther. Lösung (EHRLICH, *B.* 15, 2011). — Flache, sechsseitige Platten (aus Alkohol). F: 68° (E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Salzsäure, sehr schwer in heißem Wasser (E.). Bildet bei der Einw. von Natrium auf die alkoh. Lösung eine unlösliche Natriumverbindung (GAULT).

Mercaptoessigsäure-m-toluidid, Thioglykolsäure-m-toluidid $C_9H_{11}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus der Lösung des [Carbaminyl-thioglykolsäure]-m-toluidids (S. 866) in heißem 10%igem Ammoniak (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] 74, 43). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt in alkoh. Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit $FeCl_3$ versetzt Dithiodiglykolsäure-di-m-toluidid.

Methylmercaptoessigsäure-m-toluidid, S-Methyl-thioglykolsäure-m-toluidid $C_{10}H_{13}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Thioglykolsäure-m-toluidid in alkoholisch-alkalischer Lösung mit CH_3I (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] 74, 44). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52—53°.

Benzylmercaptoessigsäure-m-toluidid, S-Benzyl-thioglykolsäure-m-toluidid $C_{16}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thioglykolsäure-m-toluidid in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Benzylchlorid (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] 74, 45). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 39—40°.

[β-Oxy-äthyl]-mercaptoessigsäure-m-toluidid, S-[β-Oxy-äthyl]-thioglykolsäure-m-toluidid $C_{11}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Thioglykolsäure-m-toluidid in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Äthylenchlorhydrin (Bd. I, S. 337) (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] 74, 44). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89—90°.

S.S'-Äthylen-bis-[thioglykolsäure-m-toluidid] $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2—]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thioglykolsäure-m-toluidid in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Äthylenbromid (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] 74, 44). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128°.

S.S'-Isopropyliden-bis-[thioglykolsäure-m-toluidid] $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S)_2C(CH_3)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Einleiten von HCl in eine Lösung von Thioglykolsäure-m-toluidid in Aceton (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] 74, 45). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 141—142°.

[Carbomethoxy-mercaptoessigsäure]-m-toluidid, [Carbomethoxy-thioglykolsäure]-m-toluidid $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 10) in alkoh. Kali-

lauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 45). — Dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[Carbäthoxy-mercaptoessigsäure]-m-toluidid, [Carbäthoxy-thioglykolsäure]-m-toluidid $C_{12}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 45). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 82—83°.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-m-toluidid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-m-toluidid $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Chloressigsäure, m-Toluidin und Rhodankalium in wäßr. Lösung (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 38, 43). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151—152°. Gibt beim Lösen in 10%igem Ammoniak Thioglykolsäure-m-toluidid.

[Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure]-m-toluidid, Äthylxanthogenessigsäure-m-toluidid $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracet-m-toluidid (S. 860) und äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 84). — Nadeln. F: 82°.

Thiodiglykolsäure-mono-m-toluidid $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Lösung von Thioglykolsäure-m-toluidid mit Chloressigsäure in alkoh. Kalilauge im Wasserbade (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 46). — Farblose Blättchen. F: 99—100°.

Thiodiglykolsäure-methylester-m-toluidid $C_{12}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloressigsäuremethylester in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 46). — Dickflüssiges, gelbliches Öl.

Thiodiglykolsäure-äthylester-m-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloressigsäureäthylester in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 46). — Gelbliches, dickflüssiges Öl.

Thiodiglykolsäure-amid-m-toluidid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloracetamid in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 46). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97—98°.

Thiodiglykolsäure-di-m-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus Thioglykolsäure-m-toluidid und Chloracet-m-toluidid in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 46). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135—136°.

Dithiodiglykolsäure-di-m-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus der mit HCl angesäuerten alkoh. Lösung des Thioglykolsäure-m-toluidids durch $FeCl_3$-Lösung (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 43). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163° (BECK., F., BEY.). — Gibt beim Kochen mit 25%iger Natronlauge Monothiooxalsäure-di-m-toluidid (S. 862) (F., WILDT, *A.* **360**, 111).

Selencyanessigsäure-m-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus Chloracet-m-toluidid und Selencyannatrium (Bd. III, S. 225) in alkoh. Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 205). — Farblose Nadeln. F: 136°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther; leicht löslich in heißem Alkohol.

Selendiglykolsäure-di-m-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2Se = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2Se$. *B.* Beim Kochen von Diselendiglykolsäure-di-m-toluidid (s. u.) mit 25%iger Natronlauge neben Monoselenooxalsäure-di-m-toluidid (S. 862) (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 122). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Diselendiglykolsäure-di-m-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se-]_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von Selencyanessigsäure-m-toluidid in Eisessig mit rauchender Salzsäure, fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit Alkohol (FRERICHS, *Ar.* **241**, 206). — Gelbliche Nadeln. F: 158°. Löslich in Alkohol, weniger löslich in Eisessig und Äther (F.). — Gibt beim Kochen mit 25%iger Natronlauge Monoselenooxalsäure-di-m-toluidid (S. 862) und Selendiglykolsäure-di-m-toluidid (s. o.) (F., W., *A.* **360**, 122, 123).

α-m-Toluidino-propionsäure-äthylester, N-m-Tolyl-alanin-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und α-Brom-propionsäure-äthylester bei 100° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2467). — Schwach gelblich gefärbtes Öl. Kp_{767}: 271—276°.

α-m-Toluidino-propionsäure-ureid, [N-m-Tolyl-alanyl]-harnstoff $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 2 g [α-Brom-propionyl]-harnstoff (Bd. III, S. 63), 2 g m-Toluidin und 20 ccm Alkohol am Rückflußkühler (FRERICHS, HOLLMANN, *Ar.* **243**, 699). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 156°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, unlöslich in Wasser.

α-Phenoxy-propionsäure-m-toluidid $C_{16}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propionsäure-m-toluidid und Natriumphenolat in Toluol (BISCHOFF, GOLDBLATT, *B.* **34**, 1847). — Sechsseitige Tafeln, auch Zwillingskrystalle

(aus verd. Alkohol). F: 86,5°. Kp_{15}: 220°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

α-m-Toluidino-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-buttersäure-äthylester mit m-Toluidin auf 120° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2467). — Gelbliches Öl. Kp_{745}: 281—285°.

α-Phenoxy-buttersäure-m-toluidid $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-buttersäure-m-toluidid und Natriumphenolat in Toluol (BISCHOFF, GOLDBLATT, *B.* **34**, 1848). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 92,5°.

α-Phenoxy-isobuttersäure-m-toluidid $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-isobuttersäure-m-toluidid mit Natriumphenolat in Toluol (B., G., *B.* **34**, 1848). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-m-toluidid $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-isovaleriansäure-m-toluidid und Natriumphenolat in Toluol (B., G., *B.* **34**, 1848). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89—90°.

[2-Oxy-benzoesäure]-m-toluidid, Salicylsäure-m-toluidid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man läßt einen geringen Überschuß von PCl_3 zu dem auf 100° erhitzten Gemisch molekularer Mengen Salicylsäure und m-Toluidin tropfen und gießt das Produkt in Wasser (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 444). — Prismen (aus Alkohol). F: 135—136° (korr.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen geringe Mengen Methyl-acridon (Syst. No. 3187).

[4-Methoxy-thiobenzoesäure]-m-toluidid, Thioanissäure-m-toluidid $C_{15}H_{15}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol und m-Tolylsenföl in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 286). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

[4-Äthoxy-thiobenzoesäure]-m-toluidid $C_{16}H_{17}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenetol und m-Tolylsenföl in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 589). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

m-Toluidinomalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Toluidin und Brommalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 594) bei 100° (CURTISS, *Am.* **30**, 138). — Nadeln (aus Ligroin oder absol. Alkohol). F: 50,5—51°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, heißem Ligroin. Löslich in konz. Salzsäure, diese Lösung wird durch Wasser wieder gefällt. — Entfärbt alkal. $KMnO_4$-Lösung schnell und reduziert langsam ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung unter Bildung eines Silberniederschlags. Liefert in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit unterhalb 15° m-Tolylnitrosamino-malonsäure-diäthylester (S. 870). — $C_{14}H_{19}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 80° bis 83°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol.

[l-Äpfelsäure]-di-m-toluidid, N.N'-Di-m-tolyl-l-malamid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von l-Äpfelsäure in siedendem m-Toluidin (GUYE, BABEL, *C.* **1899 I**, 467). — F: 153°. $[\alpha]_D^{15}$: —75,9° (in 5%iger Pyridinlösung).

[d-Weinsäure]-di-m-toluidid, N.N'-Di-m-tolyl-d-tartramid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Teil d-Weinsäure in 5 Teile siedendes m-Toluidin (GUYE, BABEL, *C.* **1899 I**, 467). Durch 8-stdg. Erhitzen von d-Weinsäure mit m-Toluidin auf 160° (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (Zers.) (G., B.), 184° (F., S.). Leicht löslich in Pyridin (F., S.). $[\alpha]_D^{15}$: +233° (in 5%iger Pyridinlösung) (G., B.; vgl. F., S., *Soc.* **83**, 1352); $[\alpha]_D^{20}$: +223,6° (in Pyridin; p = 15,93) (F., S.).

β-m-Toluidino-propan-α.γ-bis-carbonsäureäthylester-β-carbonsäureamid, β-m-Toluidino-β-aminoformyl-glutarsäure-diäthylester, β-m-Toluidino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid $C_{17}H_{24}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CO \cdot NH_2)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Blausäure auf β-m-Tolylimino-glutarsäure-diäthylester (S. 868) und Verseifung des entstandenen Nitrils mit kalter Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* **38**, 3189). — F: 104°.

β-m-Tolylimino-buttersäure-nitril bezw. **β-m-Toluidino-crotonsäure-nitril** $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und m-Toluidin in verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* **1908 II**, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499, 501). — Weiße Prismen. F: 109°.

α-m-Tolylimino-phenylessigsäure-nitril, m-Tolylimid des Benzoylcyanids, [3-Methyl-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{15}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CN) \cdot C_6H_5$.

B. Bei der Oxydation von α-m-Toluidino-phenylessigsäure-nitril (Syst. No. 1905) mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3328, 3332). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 43°. Destilliert bei gewöhnlichem Druck unzersetzt.

β-m-Tolylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril, α-m-Tolyliminomethyl-benzylcyanid bezw. **β-m-Toluidino-α-phenyl-acrylsäure-nitril, α-m-Toluidinomethylenbenzylcyanid** $C_{16}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylcyanid und N.N'-Di-m-tolyl-formamidin (S. 860) bei 160—180° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1152). — Blätter (aus Alkohol oder Ligroin). F: 126°.

m-Tolylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **m-Toluidino-[camphery-lidan-(3)]-essigsäure, „m-Tolylcamphoformenamincarbonsäure"** $C_{19}H_{23}O_3N = C_8H_{14}\langle^{CO}_{CH \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H}$ bezw. $C_8H_{14}\langle^{CO}_{C:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H}$. *B.* Das m-Toluidinsalz entsteht aus Campheryl-(3)-glyoxylsäure (Bd. X, S. 796) und m-Toluidin in alkoh. Lösung; man zerlegt das Salz mit Natronlauge (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 246). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 154°. — m-Toluidinsalz $C_{19}H_{23}O_3N + C_7H_9N$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

m-Tolyliminomethyl-malonsäure-äthylester-m-toluidid bezw. **m-Toluidinomethylen-malonsäure-äthylester-m-toluidid** $C_{20}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-m-tolyl-formamidin mit Malonsäurediäthylester (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1149). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

β-m-Tolylimino-glutarsäure-diäthylester bezw. **β-Toluidino-glutaconsäure-diäthylester** $C_{16}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und Aceton-ω.ω'-dicarbonsäurediäthylester (Bd. III, S. 791) (SCHROETER, *B.* **38**, 3189). — F: 59°. — Läßt sich durch Einw. von Blausäure und Verseifung des entstandenen Nitrils mit kalter Schwefelsäure in β-m-Toluidino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid (S. 867) überführen.

N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben 1.4-Di-m-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460) beim Erhitzen von m-Toluidin mit Na_2CO_3 und Äthylenbromid am Rückflußkühler auf 150° (FRANCIS, *Soc.* **71**, 426). — *Darst.*: MILLS, *Soc.* **77**, 1022. — Tafeln. F: 58,5°; sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten (F.). Gibt in alkoh. Lösung mit HNO_2 N.N'-Dinitroso-N.N'-di-m-tolyl-äthylendiamin (S. 870) (F.). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128°; wird durch warmes Wasser dissoziiert (F.). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HNO_3$. F: 153° (korr.) (M.). — Verbindung mit $HgCl_2$. *B.* Beim Verdunsten einer alkoh. Lösung von N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin und $HgCl_2$ (M., *Soc.* **77**, 1024). Rosettenförmige Krystalle. F: 79—80°.

Verbindung $C_{16}H_{16}O_8N_6 = C_{16}H_{16}N_2(NO_2)_4$. *B.* Durch Nitrieren von N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin (MILLS, *Soc.* **77**, 1022). — F: 57°.

N.N'-Di-m-tolyl-N-o-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{24}H_{27}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin und o-Tolylsenföl bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 718). — Krystalle (aus Aceton). F: 176°. Schwer löslich in Benzol.

N.N'-Di-m-tolyl-N-m-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{24}H_{27}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin und m-Tolylsenföl bei 100° (D., *Soc.* **89**, 718). — Krystalle (aus Aceton). F: 170°.

N.N'-Di-m-tolyl-N.N'-dianilinoformyl-äthylendiamin $C_{30}H_{30}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf 120° bis 130° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 259). — Farblose Nadeln. F: 181,5°.

N.N'-Di-m-tolyl-N.N'-dianilinothioformyl-äthylendiamin $C_{30}H_{30}N_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin und Phenylsenföl bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 718). — Nadeln (aus Aceton). F: 178°.

1-m-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-m-tolylimid $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Glutacondialdehyd-di-m-tolylimid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, S. 858.

Aminoessigsäure-m-toluidid, Glycin-m-toluidid $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracet-m-toluidid mit überschüssigem stärkstem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 50—60°, neben Iminodiessigsäure-di-m-toluidid (s. u.) (MAJERT, D.R.P. 59121; *Frdl.* 3, 916). Beim Erhitzen von salzsauren Glycinestern oder salzsaurem Glycinamid mit m-Toluidin auf 130—150° (M., D.R.P. 59874; *Frdl.* 3, 918). — Spieße (aus Wasser). F: 74°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Iminodiessigsäure-di-m-toluidid, Diglykolamidsäure-di-m-toluidid $C_{18}H_{21}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracet-m-toluidid mit der berechneten Menge alkoh. Ammoniak (M., D.R.P. 59121; *Frdl.* 3, 916). — F: 150,5°.

Äthylensulfonsäure-m-toluidid $C_9H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. m-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Äthan-α.β-bis-sulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 11) in Benzol (AUTENRIETH, KOBURGER, *B.* 36, 3630). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 88°.

Benzolsulfonsäure-m-toluidid $C_{13}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und m-Toluidin (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* 85, 375) in Gegenwart von Kalilauge (HINSBERG, KESSLER, *B.* 36, 911). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 80° (H., K.), 95° (R., TH., C.). — Liefert nach Behandlung mit Natriumhypochlorit-Lösung und Ansäuern mit Essigsäure 6-Chlor-3-benzolsulfamino-toluol (S. 872) und 2.6-Dichlor-3-benzolsulfamino-toluol (S. 872) (R., TH., C.).

m-Toluolsulfonsäure-m-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 103° (MÜLLER, *B.* 12, 1349).

p-Toluolsulfonsäure-m-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und m-Toluidin in Gegenwart von Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* 35, 1441). — F: 114°.

Symm. o-Sulfo-benzoesäure-di-m-toluidid $C_{21}H_{20}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln der Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichloride (Bd .XI, S. 373, 375) in ein Gemisch aus m-Toluidin und Eiswasser (REMSEN, COATES, *Am.* 17, 327). — Körner (aus Alkohol). F: 161,5—162,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Löslich in Alkalien.

Asymm. o-Sulfo-benzoesäure-di-m-toluidid $C_{21}H_{20}O_3N_2S =$ $C_6H_4{<}^{C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2}_{SO_2}{>}O$ s. Syst. No. 2742.

Benzoesäure-[p-sulfonsäure-m-toluidid], N-m-Tolyl-[p-sulfamid-benzoesäure] $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Cyan-benzolsulfonsäure-m-toluidid (s. u.) mit starker Alkalilauge (REMSEN, HARTMANN, MUCKENFUSS, *Am.* 18, 166). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 241—242° (Zers.). Fast unlöslich in heißem Wasser und Äther, leicht löslich in siedendem Alkohol. — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + 5H_2O$. Prismen. Etwas weniger löslich als das vorhergehende Salz.

Benzonitril-[p-sulfonsäure-m-toluidid], p-Cyan-benzolsulfonsäure-m-toluidid $C_{14}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. m-Toluidin in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Cyan-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 390) in Chloroform oder Benzol (R., H., M., *Am.* 18, 163, 165). — Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in heißem Wasser und Äther.

6-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-di-m-toluidid, 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure-di-m-toluidid[1] $C_{22}H_{21}O_5N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-dichlorid (Bd. XI, S. 396) und etwas überschüssigem m-Toluidin in Chloroform (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* 31, 1059). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 208,8° (korr.).

Toluol-disulfonsäure-(2.4)-di-m-toluidid $C_{21}H_{22}O_4N_2S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Toluol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid (Bd. XI, S. 205) mit m-Toluidin im Wasserbad (TROEGER, MEINE, *B.* 35, 1960). — Krystalle. F: 138°.

Thionyl-m-toluidin $C_7H_7ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}SO$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von m-Toluidin in Benzol mit Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* 274, 226). — Gelbes Öl. Kp: 220°. Läßt sich mit Wasserdampf destillieren.

m-Tolyl-sulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Stehenlassen von m-Nitro-toluol mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in Wasser

[1]) Bezifferung von „m-Toluylsäure" in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

bei Gegenwart von Na_3PO_4 (SEYEWETZ, BLOCH, *C. r.* **142**, 1054; *Bl.* [4] **1**, 324). Das m-Toluidinsalz entsteht bei der Einw. von β-m-Tolyl-hydroxylamin (Syst. No. 1933) auf Thionyl-m-toluidin in Benzol-Lösung, neben m-Azotoluol (Syst. No. 2095) (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 993). — Das chemisch reine, aus absol. Alkohol frisch umkrystallisierte Natriumsalz lagert sich beim Erhitzen auf 170—180° in das Natriumsalz der 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) um (S., B.). — $NaC_7H_8O_3NS$. Krystalle (aus absol. Alkohol) (S., B.). — m-Toluidinsalz $C_7H_9O_3NS+C_7H_9N$. F: 202° (M., P.).

N-Nitroso-N-m-tolyl-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Tolyl-harnstoff in Eisessig mit überschüssigem festem $NaNO_2$ unter Kühlung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 283). Neben anderen Produkten beim Eintröpfeln einer Suspension von 15 g m-Tolyl-harnstoff in 500 ccm Wasser, das 14,6 g Salzsäure (D: 1,19) enthält, in eine Lösung von 7 g $NaNO_2$ in 60 ccm Wasser unter Kühlung (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 269). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther durch Petroläther). Bräunt sich rasch an der Luft (H., D.). F: 80° (Zers.) (WA., WL.; H., D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol (H., D.) und in Äther, unlöslich in Petroläther (WA., WL.).

m-Tolylnitrosamino-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Toluidinomalonsäure-diäthylester (S. 867) in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit unterhalb 15° (CURTISS, *Am.* **30**, 140). — Rötlichgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 58—58,5°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Essigester; löslich in Alkohol und Äther. Löslich in warmer Natronlauge und Sodalösung mit gelber Farbe. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. Wird durch Eisenchlorid zuerst strohgelb, allmählich braunrot gefärbt.

N.N'-Dinitroso-N.N'-di-m-tolyl-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der alkoh. Lösung des salzsauren N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamins mit Kaliumnitrit (FRANCIS, *Soc.* **71**, 427). — Rotgelbe Tafeln. F: 112°. Fast unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff. — Wird von Eisessig und Salzsäure in die (nicht näher beschriebene) Nitrosoverbindung $[ON\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2-]_2$ übergeführt.

Phosphorsäure-chlorid-tetra-m-toluidid $C_{28}H_{32}N_4ClP = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_4PCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf m-Toluidin (GILPIN, *Am.* **19**, 363).

Substitutionsprodukte des m-Toluidins.

1¹.1¹.1¹-Trifluor-3-amino-toluol, 3-Trifluormethyl-anilin, 3-Amino-benzotrifluorid, ω.ω.ω-Trifluor-m-toluidin $C_7H_6NF_3 = CF_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 1¹.1¹.1¹-Trifluor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) in Alkohol durch Zinnchlorür und Salzsäure (SWARTS, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 388; *C.* **1898 II**, 26). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{764}: 187,5°; $D^{12,4}$: 1,30467; $n_D^{12,5}$: 1,4847 (Sw., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 390; *C.* **1898 II**, 26). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 830,7 Cal. (SWARTS, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1909**, 33; *C.* **1909 I**, 1977). — Wird durch Diazotierung in Salzsäure und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumkupfercyanür in 3-Cyan-benzotrifluorid (Bd. IX, S. 478) übergeführt (Sw., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 394; *C.* **1898 II**, 26). — $C_7H_6NF_3+HCl$. Fast unlöslich in Salzsäure (Sw., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 391; *C.* **1898 II**, 26). — Nitrat. Krystallinisches Pulver (Sw., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 391; *C.* **1898 II**, 26).

Acetylderivat $C_9H_8ONF_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CF_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1¹.1¹.1¹-Trifluor-3-amino-toluol mit Eisessig (SWARTS, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 392; *C.* **1898 II**, 26). — Nadeln (aus Wasser). F: 103°; Kp: 287°; löslich in Alkohol, Benzol und Äther (Sw., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 392; *C.* **1898 II**, 26). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1042,81 Cal. (Sw., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1909**, 34; *C.* **1909 I**, 1977). — Wird von Natriumamalgam nicht verändert (Sw., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 393; *C.* **1898 II**, 26).

2-Chlor-3-amino-toluol, 2-Chlor-3-methyl-anilin, 2-Chlor-m-toluidin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Chlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 328) durch $SnCl_2+HCl$ (COHEN, DAKIN, *Soc.* **79**, 1128; vgl. WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* No. 154). Bei der Einw. von Salzsäure auf N-m-Tolyl-hydroxylamin (Syst. No. 1933), neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **35**, 3704). — Kp_{760}: 228—229° (W., G.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, Cl, NH_2]

Acetylderivat $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 132° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* No. 154), 133—134° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Aceton, ziemlich leicht in siedendem Äther, sehr wenig in Ligroin (BAMBERGER, *B.* **35**, 3706). — Liefert bei der Oxydation 2-Chlor-3-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (B., DE WERRA, *B.* **35**, 3718).

4-Chlor-3-amino-toluol, 6-Chlor-3-methyl-anilin (von GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **16**, 2442, p-Chlor-m-toluidin, von BAMBERGER, *B.* **35**, 3708, 4-Chlor-m-toluidin genannt) C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 329) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GATTERMANN, KAISER, *B.* **18**, 2601; GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **19**, 2442; vgl. ENGELBRECHT, *B.* **7**, 797). Bei der Einw. von Salzsäure auf N-m-Tolyl-hydroxylamin (Syst. No. 1933), neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **35**, 3708). — Blätter (aus Wasser). F: 28° (Go., H.), 29—30° (GA., K.). Kp: 228—230° (Go., H.), 230° (GA., K.). Sehr flüchtig (GA., K.). — $C_7H_8NCl + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser teilweise zerlegt (GA., K.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 rechts, Cl unten]

Acetylderivat $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **16**, 2442). — Nadeln (aus Wasser). F: 93—94° (BAMBERGER, *B.* **35**, 3717 Anm.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (GATTERMANN, KAISER, *B.* **16**, 2601).

5-Chlor-3-amino-toluol, 5-Chlor-3-methyl-anilin, 5-Chlor-m-toluidin $C_7H_8NCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 329) mit Zinn und Salzsäure (HÖNIG, *B.* **20**, 2419). — Flüssig. Kp_{730}: 242°. — $C_7H_8NCl + HCl$. Nadeln. — $C_7H_8NCl + HNO_3$. Nadeln. Schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Cl links unten, NH_2 rechts unten]

Acetylderivat $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (HÖNIG, *B.* **20**, 2419). — Nadeln. F: 146° (H.), 151° (WYNNE, GREEVES, *P. Ch. S.* No. 154).

6-Chlor-3-amino-toluol, 4-Chlor-3-methyl-anilin (von GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **20**, 200, o-Chlor-m-toluidin, von CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465, und JACOBSON, *A.* **367**, 326, 6-Chlor-m-toluidin, von BAMBERGER, *B.* **35**, 3701, 6-Chlor-3-toluidin genannt) C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 329) mit Zinn und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **20**, 200; vgl. WROBLEWSKI, *A.* **168**, 206; G., H., *B.* **19**, 2443). Aus 3-Nitro-toluol (Bd. V, S. 321) mit Zinkstaub und Salzsäure, neben m-Toluidin (KOCK, *B.* **20**, 1567). Aus äquimolekularen Mengen m-Toluidin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465). Man löst 18 g Acet-m-toluidid in 60 ccm Eisessig, fügt 17 ccm Salzsäure hinzu und läßt unterhalb 20° eine Lösung von 5,2 g Natriumchlorat in 20 ccm Wasser einlaufen; die erhaltene Acetylverbindung verseift man durch Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2503). Bei der Einw. von Salzsäure auf N-m-Tolyl hydroxylamin (Syst. No. 1933), neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **35**, 3701). Aus 3-Methyl-azobenzol (Syst. No. 2095) in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (JACOBSON, *A.* **367**, 326). — Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F: 83° (W.), 83,5—84,1° (korr.) (B.). Kp: 241° (W.); Kp_{715}: 239° (G., H., *B.* **20**. 200). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich (B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung dunkel violettrote, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure zuerst violette, dann schmutzig dunkelbraune Färbung (B.). — $C_7H_8NCl + HCl$. Blättchen (W.), Nadeln (G., H., *B.* **20**, 200). — $(C_7H_8NCl)_2 + H_2SO_4$. In Wasser schwer löslich (K.). — $C_7H_8NCl + HNO_3$. Tafeln (W.), Nadeln (G., H., *B.* **20**, 200). Schmilzt unter Zersetzung bei 163—164° (G., H., *B.* **19**, 2444), 165° (W.). 100 Tle. Wasser von 17° lösen 5,014 Tle. Salz (W.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Cl links oben, NH_2 rechts unten]

Acetylderivat $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **20**, 201) in Eisessig (BAMBERGER, *B.* **35**, 3702). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Benzol). F: 89° (G., H.; REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2503), 91,2—91,7°; ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol und Aceton (BAMBERGER, *B.* **35**, 3702). — Liefert bei der Oxydation 6-Chlor-3-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (B., DE WERRA, *B.* **35**, 3717).

N.N'-Bis-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}ON_2Cl_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 6-Chlor-3-amino-toluol und $COCl_2$ in Benzol (KOCK, *B.* **20**, 1568). — Blättchen. F: 271°.

N-Phenyl-N'-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und 6-Chlor-3-amino-toluol (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **20**, 201). — Nadeln. F: 132,5—133° (BAMBERGER, *B.* **35**, 3702; B., DE WERRA, *B.* **35**, 3714). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, sehr wenig in Petroläther (B.).

N.N'-Bis-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2Cl_2S$ = $(CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CS$. Nadeln. F: 177° (Kock, *B.* **20**, 1568).

6-Chlor-3-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{12}O_2NClS$ = $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt Benzolsulfonsäure-m-toluidid mit NaOCl 12 Stdn. in der Kälte stehen und behandelt die nach dieser Zeit ausgeschiedene Natriumverbindung mit Eisessig (Raper, Thompson, Cohen, *Soc.* **85**, 375). — Prismen. F: 130°. — Reagiert mit NaOCl unter Bildung von 2.6-Dichlor-3-benzolsulfamino-toluol. Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure 6-Chlor-3-amino-toluol. — $NaC_{13}H_{11}O_2NClS$. Nadeln (aus Essigester). F: 275—280°.

1¹-Chlor-3-acetamino-toluol, 3-Acetamino-benzylchlorid $C_9H_{10}ONCl$ = $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[3-Acetamino-benzyl]-piperidin (Syst. No. 3038) und Phosgen (Kühn, *B.* **33**, 2903). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 89°.

2.5-Dichlor-3-amino-toluol, 2.5-Dichlor-3-methyl-anilin, 2.5-Dichlor-m-toluidin $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dichlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 332) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69—70°.

2.6-Dichlor-3-amino-toluol, 2.4-Dichlor-3-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem entsprechenden Acetylderivat (s. folgenden Artikel) durch konz. Salzsäure (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1332). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°.

2.6-Dichlor-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONCl_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-3-acetamino-toluol durch Chlorierung (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—122°.

2.6-Dichlor-3-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-m-toluidid oder aus 6-Chlor-3-benzolsulfamino-toluol und NaOCl (Raper, Thompson, Cohen, *Soc.* **85**, 375). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 114°. — Ergibt bei der Hydrolyse mit Salzsäure 2.6-Dichlor-3-amino-toluol.

4.5-Dichlor-3-amino-toluol, 5.6-Dichlor-3-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dichlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 332) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1338).

Acetylderivat $C_9H_9ONCl_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dichlor-3-amino-toluol durch Acetylierung (C., D., *Soc.* **81**, 1338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°.

4.6-Dichlor-3-amino-toluol, 4.6-Dichlor-3-methyl-anilin, 4.6-Dichlor-m-toluidin $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1348. — *B.* Bei der Reduktion von 4.6-Dichlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 332) (Seelig, *A.* **237**, 163; vgl. Wroblewski, *A.* **168**, 213). Durch Verseifen des entsprechenden Acetylderivates mittels Salzsäure (Reverdin, Crépieux, *B.* **33**, 2504). — Krystalle (aus Ligroin), Blättchen (aus Methylalkohol). F: 85° (R., C.), 87° (S.), 88° (Wr.); Kp: 259° (Wr.). — Austausch von NH_2 gegen Chlor führt zum 2.4.5-Trichlor-toluol (R., C.). — Das salzsaure Salz ist ziemlich schwer löslich (R., C.).

Acetylderivat $C_9H_9ONCl_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorieren von 18 g Acet-m-toluidid, gelöst in 60 ccm Eisessig, mit 12 g Natriumchlorat und 35 ccm Salzsäure (Reverdin, Crépieux, *B.* **33**, 2504). Aus 4.6-Dichlor-3-amino-toluol durch Acetylierung (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 1348). — Nadeln (aus Wasser). F: 156° (R., Cr.), 156—157° (Co., D.).

5.6-Dichlor-3-amino-toluol, 4.5-Dichlor-3-methyl-anilin $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.6-Dichlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 332) durch Reduktion (Wynne, Greeves, *P. Ch. S.* No. 154). — Nadeln. F: 88°. Kp_{760}: 292°.

Acetylderivat $C_9H_9ONCl_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 187° (Wynne, Greeves, *P. Ch. S.* No. 154).

2.4.5-Trichlor-3-amino-toluol, 2.5.6-Trichlor-3-methyl-anilin $C_7H_6NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 333) mit Zinn und Salzsäure (Schultz, *A.* **187**, 278; Seelig, *A.* **237**, 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (Sch.), 94—95° (See.). Färbt sich bei einigem Stehen rosa; die Färbung verschwindet auf Zusatz von viel Alkohol (Sch.).

Acetylderivat $C_9H_8ONCl_3$ = $CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-3-amino-toluol und Acetylchlorid im Druckrohr bei 130° (Schultz, *A.* **187**, 279). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°.

Benzoylderivat $C_{14}H_{10}ONCl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und 2.4.5-Trichlor-3-amino-toluol bei 110° (SCHULTZ, *A.* **187**, 279). — Nadeln. F: 213°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

2.4.6-Trichlor-3-amino-toluol, 2.4.6-Trichlor-3-methyl-anilin, 2.4.6-Trichlor-m-toluidin $C_7H_6NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Acetylderivat durch Verseifen mit $50^0/_0$iger Schwefelsäure (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°.

[Formel: CH_3; Cl, Cl, NH_2, Cl]

Acetylderivat $C_9H_8ONCl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorieren von 18 g Acet-m-toluidid, gelöst in 60 ccm Eisessig, mit 24 g Natriumchlorat und 80 ccm Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2504; vgl. COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (R., CR.).

2.5.6-Trichlor-3-amino-toluol, 2.4.5-Trichlor-3-methyl-anilin $C_7H_6NCl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot NH_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5.6-Trichlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 333) durch Reduktion mit Sn + HCl (COHEN, DAKIN, *Soc.* **85**, 1281). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 66—67°.

[Formel: CH_3; Cl, Cl, Cl, NH_2]

4-Brom-3-amino-toluol, 6-Brom-3-methyl-anilin (von NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 972, p-Brom-m-toluidin, von CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 25, asymm. o-Brom-m-toluidin genannt) C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 333) mit Zinn und Salzsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 972). Aus der Acetylverbindung (s. u.) durch Verseifung mit Alkalilauge (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 24). — Prismen. F: 30,6—32° (N., WI.), ca. 35° (C.; vgl. WROBLEWSKI, *A.* **168**, 177; HÜBNER, ROOS, *B.* **6**, 800).

[Formel: CH_3; NH_2, Br]

Acetylderivat $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-3-amino-toluol durch Acetylierung (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 972). Aus dem Oxim des 6-Brom-3-methyl-acetophenons (Bd. VII, S. 307) durch Einw. von Schwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 24). — F: 113,7—114,6° (N., W.), 104° (C.).

5-Brom-3-amino-toluol, 5-Brom-3-methyl-anilin, 5-Brom-m-toluidin C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 334) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (WROBLEWSKI, *A.* **192**, 203). — F: 35—36° (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 964). Kp: 255—260°; D^{19}: 1,1442 (WR.). — $C_7H_8NBr + HCl$. Tafeln (WR.). — $(C_7H_8NBr)_2 + H_2SO_4$. Tafeln (WR.). — $C_7H_8NBr + HNO_3$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 13° lösen 2,49 Tle. Salz (WR.).

[Formel: CH_3; Br, NH_2]

Acetylderivat $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 5-Brom-3-amino-toluol mit Eisessig (N., WI., *B.* **13**, 964). — F: 167—168°.

6-Brom-3-amino-toluol, 4-Brom-3-methyl-anilin (von NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 969, o-Brom-m-toluidin genannt) C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von Acet-m-toluidid und Verseifen des entstandenen Acetylderivates mit Ätzkali (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 172). Durch Reduktion von 6-Brom-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 334) mit Zinn und Salzsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 969). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78,4—78,8° (N., WI., *B.* **13**, 963). Kp: 240° (WR.). — $C_7H_8NBr + HNO_3$. Prismen (WR.).

[Formel: CH_3; Br, NH_2]

6(?)-Brom-3-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem Dimethyl-m-toluidin und Brom (WURSTER, RIEDEL, *B.* **12**, 1800). — Blättchen (aus Alkohol); Nadeln (aus Ligroin). F: 98°; Kp: 276°; unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich (W., RIE.). — Das salzsaure Salz gibt mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung (W., RIE.). — $2C_9H_{12}NBr + H_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ (W., ROSER, *B.* **12**, 1825). — $2C_9H_{12}NBr + H_3Fe(CN)_6 + 4^1/_2H_2O$ (W., RO.).

Trimethyl-[4-brom-3-methyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{10}H_{15}NBrI = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Beim Kochen von 10 g 6-Brom-3-amino-toluol mit 30 g Methyljodid, 20 g Na_2CO_3 und 250 ccm Wasser (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1969). — Blättchen. Zersetzt sich bei 178—179° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2.5-Dibrom-3-amino-toluol, 2.5-Dibrom-3-methyl-anilin, 2.5-Dibrom-m-toluidin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.5-Dibrom-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 335) mit Zinn und Salzsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 974). — F: 72,5—73,1°.

[Formel: CH_3; Br, Br, NH_2]

Acetylderivat $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 144—145° (N., W., *B.* **13**, 974).

2.3-Dibrom-3-amino-toluol, 2.4-Dibrom-3-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Siehe im Artikel 4.6-Dibrom-3-amino-toluol. — F: 33—35° [1]) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 971).

4.5-Dibrom-3-amino-toluol, 5.3-Dibrom-3-methyl-anilin (von NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975, m-Brom-p-brom-m-toluidin genannt) $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.5-Dibrom-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 336) mit Eisen und Essigsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Nadeln oder Prismen. F: 58—59°.

Acetylderivat $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von 4.5-Dibrom-3-amino-toluol mit Eisessig (N., W., *B.* 13, 975). — F: 162—163°.

4.3-Dibrom-3-amino-toluol, 4.6-Dibrom-3-methyl-anilin, 4.6-Dibrom-m-toluidin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2.6-Dibrom-3-amino-toluol durch Bromieren von Acet-m-toluidid und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge; man trennt die beiden Isomeren durch Alkohol, in welchem 4.6-Dibrom-3-amino-toluol viel weniger löslich ist, als 2.6-Dibrom-3-amino-toluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 971). Man behandelt 4-Brom-3-acetamino-toluol (F: 113,7—114,6°) (S. 873) mit 1 Mol.-Gew. Brom und entfernt die Acetylgruppe (N., W., *B.* 13, 972). Aus 4.6-Dibrom-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 336) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (DAVIS, *Soc.* 81, 872). — Prismen. F: 74,5—75° (D.); 74,6—75,5° (N., W.).

Acetylderivat $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dibrom-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (DAVIS, *Soc.* 81, 873). — Prismen (aus Alkohol). F: 167° (D.), 168—168,6° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 971).

5.6-Dibrom-3-amino-toluol, 4.5-Dibrom-3-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Brom in wäßr. Lösung auf 5-Brom-3-acetamino-toluol einwirken und spaltet aus dem erhaltenen 5.6-Dibrom-3-acetamino-toluol die Acetylgruppe durch Erwärmen mit H_2SO_4 ab (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). Durch Reduktion von 5.6-Dibrom-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 336) mit Eisen und Essigsäure (N., W., *B.* 13, 965). — F: 86,4°.

Acetylderivat $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 204—205° (N., W., *B.* 13, 964, 965).

2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol, 2.4.3-Tribrom-3-methyl-anilin, 2.4.6-Tribrom-m-toluidin $C_7H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine Lösung von salzsaurem m-Toluidin (WROBLEWSKI, *A.* 168, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (WR.), 100—101,6° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). Schwer löslich in Alkohol (WR.).

2.4.3-Tribrom-3-acetamino-toluol $C_9H_8ONBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (BLANKSMA, *C.* 1909 II, 1219). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. — Wird durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) in 2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-acetamino-toluol übergeführt.

2.4.6-Tribrom-3-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{10}O_2NBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (B., *C.* 1909 II, 1219). — Krystalle. F: 103°.

2.5.6-Tribrom-3-amino-toluol, 2.4.5-Tribrom-3-methyl-anilin $C_7H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5.6-Tribrom-3-acetamino-toluol mit alkoh. Kali (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — F: 93—94°.

Acetylderivat $C_9H_8ONBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von 2.5-Dibrom-3-acetamino-toluol (N., W., *B.* 13, 974). — F: 179—181°.

4.5.6-Tribrom-3-amino-toluol, 4.5.6-Tribrom-3-methyl-anilin, 4.5.6-Tribrom-m-toluidin $C_7H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4.5.6-Tribrom-3-acetamino-toluol mit alkoh. Kali (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — F: 96—96,8°.

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von OLIVIER (*R.* 44, 1109) haben NEVILE, WINTHER nicht reines 2.6-Dibrom-3-amino-toluol in Händen gehabt, sondern das bei 33—35° schmelzende eutektische Gemisch von 2.6- und 4.6-Dibrom-3-amino-toluol. Der Schmelzpunkt des reinen 2.6-Dibrom-3-amino-toluols wurde von O. zu 66,5—67° gefunden.

Acetylderivat $C_9H_8ONBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von 4.5-Dibrom-3-acetamino-toluol (N., W., *B.* **13**, 975). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—173°.

eso-Tetrabrom-3-amino-toluol, eso-Tetrabrom-3-methyl-anilin, eso-Tetrabrom-m-toluidin $C_7H_5NBr_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von 5-Brom-3-amino-toluol (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 975). — F: 223—224°. Nicht sehr löslich in Alkohol.

2-Jod-3-amino-toluol, 2-Jod-3-methyl-anilin, 2-Jod-m-toluidin C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Jod-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 337) durch Reduktion mit $FeSO_4$ und NH_3 (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 452). — Prismen. F: 41—42°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in Wasser. Ist mit den Lösungsmitteln flüchtig.

Acetylderivat $C_9N_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-3-amino-toluol und Essigsäureanhydrid (W., L., *Am.* **42**, 452). — Nadeln (aus Wasser). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol. Läßt sich sublimieren.

4-Jod-3-amino-toluol, 6-Jod-3-methyl-anilin C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht die alkoh. Lösung von 25 g 4-Jod-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 337) 6—8 Stunden mit Eisenoxydulhydrat [aus 220 g $FeSO_4$ in 750 g Wasser durch überschüssiges Ammoniak erhalten] (WILLGERODT, SIMONIS, *B.* **39**, 273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 48°. Färbt sich an der Luft und am Licht anfangs braun, dann grün. — Zersetzt sich bei der Destillation mit Wasserdampf größtenteils. Verharzt beim Erhitzen mit H_2SO_4. Gibt mit Chlor in Chloroform-Lösung gelbe Nadeln, die Jod aus KI freimachen und an der Luft Chlor abgeben. — $C_7H_8NI + HCl$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich nach vorangehender Bräunung zwischen 90° und 150°. — $2C_7H_8NI + H_2SO_4$. Nadeln. — $C_7H_8NI + HNO_3$. Rötlich gefärbte Nadeln. Verharzt leicht in zu warmen und zu konzentrierten Lösungen. — Oxalat $2C_7H_8NI + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 113°. Wird beim Waschen mit Alkohol nicht verändert. Spaltet sich beim Erwärmen mit Wasser in seine Komponenten.

4-Jod-3-formamino-toluol $C_8H_8ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Jod-3-amino-toluol und verd. Ameisensäure (W., S.. *B.* **39**, 275). — Nadeln. F: 129°.

4-Jod-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Jod-3-amino-toluol und Eisessig (W., S., *B.* **36**, 275). — Nadeln. F: 145—146°. Schwer verseifbar. — Gibt mit Chlor in Chloroform-Lösung 6-Chlor-4-jod-3-acetamino-toluol, bei längerer Einw. von Chlor das Jodidchlorid dieser Verbindung (d. i. 5-Chlor-2-acetamino-4-methyl-phenyljodidchlorid).

6-Jod-3-amino-toluol, 4-Jod-3-methyl-anilin C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Jod-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 337) und einer mit NH_3 übersättigten Lösung von $FeSO_4$ (ARTMANN, *M.* **26**, 1099). — Blättchen. F: 98—99°. Zersetzt sich an der Luft allmählich unter Bräunung. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig, Benzol und Ligroin. — $C_7H_8NI + HCl$. Nadeln. Löslich in Alkohol und heißem Wasser. — $C_7H_8NI + HNO_3$. Nädelchen. Löslich in verd. Alkohol.

6-Jod-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Jod-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (A., *M.* **26**, 1101). Aus [4-Jod-3-methyl-phenyl]-harnstoff beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., *M.* **26**, 1103). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

[4-Jod-3-methyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_9ON_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man löst m-Tolyl-harnstoff, KI und KIO_3 in Wasser und gibt konz. Salzsäure hinzu (A., *M.* **26**, 1093). Aus m-Tolyl-harnstoff, HgO und I in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (A., *M.* **26**, 1095). Aus 6-Jod-3-amino-toluol in Eisessig mittels einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumcyanat unter Wasserkühlung (A., *M.* **26**, 1102). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187°.

N-[4-Jod-3-methyl-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_{10}H_{11}O_2N_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Jod-3-methyl-phenyl]-harnstoff in Pyridin durch Einw. von Acetylchlorid bei 0° und nachfolgendes Erwärmen auf 50° (A., *M.* **26**, 1105). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 170—171°.

6-Chlor-4-jod-3-amino-toluol, 4-Chlor-6-jod-3-methyl-anilin C_7H_7NClI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem entsprechenden Acetylderivat durch alkoh. Kali (WILLGERODT, SIMONIS, *B.* **39**, 277). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 65°. Die Salze krystallisieren in Blättchen oder Tafeln. — Oxalat $2C_7H_7NClI + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 165°.

Acetylderivat $C_9H_9ONClI = CH_3 \cdot C_6H_2ClI \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Chloroform-Lösung des 4-Jod-3-acetamino-toluols (W., S., *B.* **39**, 276). Aus 4-Jod-3-acetamino-toluol in Benzol durch Chlorkalklösung und Essigsäure (W., S., *B.* **39**, 277). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 196,5°.

5-Chlor-2-acetamino-4-methyl-phenyljodidchlorid $C_9H_9ONCl_3I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Chlorieren von 4-Jod-3-acetamino-toluol oder von 6-Chlor-4-jod-3-acetamino-toluol (W., S., *B.* **39**, 276). — Sehr unbeständig. Gibt beim Erwärmen 6-Chlor-4-jod-3-acetamino-toluol.

[Formel: Benzolring mit CH_3, Cl, $NH \cdot CO \cdot CH_3$, ICl_2]

6-Nitroso-3-amino-toluol, 4-Nitroso-3-methyl-anilin $C_7H_8ON_2$ (Formel I) ist desmotrop mit Toluchinon-imid-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. VII, S. 649.

[Formeln: I. $ON \cdot$ Benzolring mit CH_3, $\cdot NH_2$; II. $HO \cdot N:$ Ring mit CH_3, $:NH$]

6-Nitroso-3-dimethylamino-toluol, Nitroso-dimethyl-m-toluidin $C_9H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Je 10 g Dimethyl-m-toluidin werden in 20 g Salzsäure und 30 g Wasser gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge $NaNO_2$ versetzt; das ausgeschiedene salzsaure Salz versetzt man mit Soda (WURSTER, RIEDEL, *B.* **12**, 1797). — Grüne Blättchen (aus Äther). F: 92°; die Lösungen in Äther, Benzol usw. sind intensiv grün (W., RIE.). Gibt nicht die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (W., RIE.). — Wird von $KMnO_4$ zu 6-Nitro-3-dimethylamino-toluol oxydiert (W., RIE.). Gibt mit Anilin, o-Toluidin usw. tief stahlblaue Doppelverbindungen (W., RIE.). — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Hellgelbe bis grüngelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (W., RIE.). — $2C_9H_{12}ON_2 + H_4Fe(CN)_6 + H_2O$. Violettbraune Nädelchen (W., ROSER, *B.* **12**, 1825). — $2C_9H_{12}ON_2 + H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (W., Ro.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, ON, $N(CH_3)_2$]

6-Nitroso-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Toluchinon-acetimid-(4)-oxim-(1) $CH_3 \cdot C_6H_3(:N \cdot OH)(:N \cdot CO \cdot CH_3)$, Bd. VII, S. 649.

2-Nitro-3-amino-toluol, 2-Nitro-3-methyl-anilin, 2-Nitro-m-toluidin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl.: STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 216; NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 564. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) mit alkoh. Schwefelammonium in der Wärme (LIMPRICHT, *B.* **18**, 1402). Zur Bildung vgl. auch den Artikel 4-Nitro-3-amino-toluol. — Gelbe Nadeln. F: 53°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (L.). — $C_7H_8O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (L.). — $2C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Tafeln. Wenig löslich in Alkohol (L.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, NO_2, NH_2]

Acetylderivat $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-3-amino-toluol beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder Kochen mit Eisessig (LIMPRICHT, *B.* **18**, 1402). — Nadeln. F: 136°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

4-Nitro-3-amino-toluol, 6-Nitro-3-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-3-äthoxy-toluol (Bd. VI, S. 385) durch 8-stündiges Erhitzen mit konz. wäßrigem Ammoniak (D: 0,9) auf 140—150° (STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 224). In sehr geringer Menge beim Nitrieren von m-Toluidin in konz. Schwefelsäure, neben 6-Nitro-3-amino-toluol und wahrscheinlich 2-Nitro-3-amino-toluol (NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 564, 566). 4-Nitro-3-acetamino-toluol entsteht in geringer Menge neben vorwiegend 6-Nitro-3-acetamino-toluol aus Acet-m-toluidid mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (BORSCHE, *A.* **359**, 76; vgl. COHEN, DAKIN, *Soc.* **83**, 334); man verseift die Acetylverbindung durch Kochen mit Salzsäure (C., D.). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 109° (ST., K.), 110—110,5° (C., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (ST., K.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, NO_2]

4-Nitro-3-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-3-äthoxy-toluol mit 33%iger wäßr. Methylaminlösung auf 160° (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1259). — Braungelbe Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 83°.

4-Nitro-3-äthylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-3-äthoxy-toluol mit alkoh. Ammoniak auf 165—170° (O. F., R., *B.* **34**, 4207). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°.

4-Nitro-3-anilino-toluol, 6-Nitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-3-amino-toluol durch Erhitzen mit Brombenzol,

Kaliumcarbonat und etwas Kupferbronze (BORSCHE, *A.* **359**, 76). Bei 4-stdg. Erhitzen von 6-Nitro-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) mit 25%/₀iger Schwefelsäure auf 145° (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* **26**, 581). — Gelbrote Blätter (aus Alkohol), Täfelchen (aus Ligroin). F: 110°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Ligroin (SCH., R.).

4-Nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 4-Nitro-3-amino-toluol. — Gelbe Nadeln. F: 86—87° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **83**, 333).

5-Nitro-3-amino-toluol, 5-Nitro-3-methyl-anilin, 5-Nitro-m-toluidin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 3.5-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 341) mit alkoh. Schwefelammonium (STAEDEL, *A.* **217**, 199; NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2985) oder alkoh. Na_2S_2 (BLANKSMA, *R.* **28**, 112). — Gelbrote oder braunrote Nadeln. F: 98—98,4° (N., W.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Äther (ST.).

[Strukturformel: CH_3 oben; O_2N links, NH_2 rechts]

5-Nitro-3-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem 5-Nitro-3-amino-toluol und Methylalkohol bei 100—115°; beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser dissoziiert das gebildete Hydrobromid und die tertiäre Base geht beim Schütteln mit Äther in diesen über, während das gleichfalls gebildete quartäre Ammoniumbromid im Wasser bleibt (HAIBACH, *J. pr.* [2] **65**, 244). — Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **33**, 91; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 388). F: 50—51° (H.), 52° (J.). Mit Wasserdampf flüchtig (H.). D^{18}: 1,250 (J.). In Wasser sehr wenig löslich (H.).

Trimethyl-[5-nitro-3-methyl-phenyl]-ammoniumbromid $C_{10}H_{15}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_3Br$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem 5-Nitro-3-amino-toluol und Methylalkohol bei 100—115° (HAIBACH, *J. pr.* [2] **35**, 244). — Schwach gelbe Nadeln aus konz. oder Säulen aus verd. wäßr. Lösung. Enthält 2 Mol. H_2O. Verwittert an der Luft. In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich. — Gibt mit Silberoxyd Trimethylamin, das sich bei der Destillation mit Wasserdampf verflüchtigt, während 5-Nitro-3-oxy-toluol zurückbleibt.

5-Nitro-3-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-toluol und Benzoylchlorid (STAEDEL, *A.* **217**, 200). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177°.

6-Nitro-3-amino-toluol, 4-Nitro-3-methyl-anilin (von STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 214, **o-Nitro-m-toluidin** genannt) $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 6-Nitro-3-äthoxy-toluol (Bd. VI, S. 386) mit konz. wäßr. Ammoniak (D: 0,9) auf 140—150° (STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 214). Entsteht neben 4-Nitro-3-amino-toluol und wahrscheinlich auch 2-Nitro-3-amino-toluol aus 32 g m-Toluidin, gelöst in 32 g Eisessig und 640 g Schwefelsäure (66° Bé), mit 30 g 63%/₀iger Salpetersäure und 60 g konz. Schwefelsäure bei 0°; man trennt durch Wasserdampfdestillation, dabei gehen das 2-Nitro- und 4-Nitro-Derivat über; das 6-Nitro-Derivat bleibt zurück (NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 564). 6-Nitro-3-acetamino-toluol entsteht als Hauptprodukt aus Acet-m-toluidid mit Salpetersäure (45° Bé) unter guter Kühlung (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **158**, 348; vgl. COHEN, DAKIN, *Soc.* **83**, 333; HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **91**, 1258); man verseift die Acetylverbindung durch Kochen mit Salzsäure (CO., D.) oder mit der äquivalenten Menge Ätzkali in Alkohol (B., KU., *A.* **158**, 348). 6-Nitro-3-amino-toluol bildet sich beim Erhitzen von 5-Nitro-2-amino-4-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit rauchender Salzsäure auf 150° (FILETI, CROSA, *G.* **18**, 304). — Safrangelbe Nadeln (aus Wasser). F: 133—134° (B., KU.; CO., D.), 134° (STAE., KO.), 135—136° (F., CR.), 138° (N., STOE.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (N., STOE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (STAE., KO.). Leicht löslich in Säuren, dabei wenig beständige Salze bildend (B., KU.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.5-Diamino-toluol (F., CR.). Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure: GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 453.

[Strukturformel: CH_3 oben; O_2N links oben, NH_2 rechts unten]

6(?)-Nitro-3-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Die N-Nitrosoverbindung (S. 878) entsteht beim Behandeln von Methyl-m-toluidin mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 mit roher Salpetersäure); man zerlegt sie mit konz. Salzsäure (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2535). — Gelbbraune Blätter mit blauer Oberflächenfarbe. F: 92—93°.

6-Nitro-3-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-toluol mit Permanganatlösung (WURSTER, RIEDEL, *B.* **12**, 1800). In geringer Menge aus Dimethyl-m-toluidin mit verd. Salpetersäure oder kaltgehaltener Salpeterschwefelsäure, neben 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-toluol und einem bei 168° schmelzenden Dinitro-3-dimethylamino-toluol(?) (S. 879) (W., R.). — Gelbe Nadeln. F: 84°.

6-Nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 6-Nitro-3-amino-toluol. — Würfel (aus Alkohol). F: 101—102° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **158**, 348), 103—104° (COHEN, DAKIN, *Soc.* **83**, 333).

6(?)-Nitro-3-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[4(?)-nitro-3-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 6(?)-Nitro-3-methylamino-toluol. — Gelbliche Blätter. F: 73—74° (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2534).

eso-Dichlor-6-nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_8O_3N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6HCl_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-toluol mit $NaClO_3$ und Salzsäure in Essigsäure (COHEN, DAKIN, *Soc.* **83**, 334). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181—183°.

4.5.6-Trichlor-2-nitro-3-amino-toluol, 4.5.6-Trichlor-2-nitro-3-methyl-anilin, 4.5.6-Trichlor-2-nitro-m-toluidin $C_7H_5O_2N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5.6-Trichlor-2.3-dinitro-toluol (Bd. V, S. 345) und alkoh. Ammoniak bei 80—100° (SEELIG, *A.* **237**, 140). — Orangerote Nadeln. F: 192°.

6-Brom-2-nitro-3-amino-toluol, 4-Brom-2-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* s. im Artikel 6-Brom-4-nitro-3-amino-toluol. — Orangerote Nadeln. F: 102—103° (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 972 Anm. 2).

6-Brom-4-nitro-3-amino-toluol, 4-Brom-6-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht, neben 6-Brom-2-nitro-3-amino-toluol durch Nitrieren von dem — nicht näher beschriebenen — 6-Brom-3-acetamino-toluol und Behandlung des entstandenen Nitroproduktes mit einem heißen Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser (N., W., *B.* **13**, 972). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. F: 179—181°.

5-Brom-6-nitro-3-amino-toluol, 5-Brom-4-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert 5-Brom-3-amino-toluol mit einem Gemisch von 2 Vol. Salpetersäure (D: 1,52) mit 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,45) und entfernt aus dem erhaltenen Nitrierungsprodukt die Acetylgruppe durch Eingießen in ein heißes Gemisch von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O (N., W., *B.* **13**, 1945). — F: 87—88°.

2.6-Dibrom-4-nitro-3-amino-toluol, 2.4-Dibrom-6-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von 6-Brom-4-nitro-3-amino-toluol in Schwefelsäure (N., W., *B.* **13**, 973). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln (aus Alkohol). F: 124—130°.

2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-amino-toluol, 2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-methyl-anilin, 2.4.6-Tribrom-5-nitro-m-toluidin $C_7H_5O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-3-amino-toluol mit Bromwasser (BLANKSMA, *C.* **1909 II**, 1219). Aus dem Acetylderivat (s. folgenden Artikel) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure (B.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_7O_3N_2Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von 2.4.6-Tribrom-3-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,52) (B., *C.* **1909 II**, 1219). — Nadeln (aus Alkohol). F: 261°.

2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-diacetylamino-toluol $C_{11}H_9O_4N_2Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(NO_2)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-acetamino-toluol mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (B., *C.* **1909 II**, 1219). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188°.

2.4-Dinitro-3-amino-toluol, 2.6-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel [2]). *B.* Beim Erhitzen des bei 112° schmelzenden Trinitrotoluols (Bd. V, S. 349) mit konz. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (HEPP, *A.* **215**, 371). — Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 94°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, in Äther und Eisessig, sehr leicht in Aceton. Wenig löslich in konz. Salzsäure.

---

[1]) Die Konstitution wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von COHEN, DUTT (*Soc.* **105**, 513) bewiesen.

[2]) Die Konstitution ergibt sich aus der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WILL, *B.* **47**, 708.

2.6-Dinitro-3-amino-toluol, 2.4-Dinitro-3-methyl-anilin (von Meisenheimer, Patzig, *B.* **36**, 2540, 2.6-Dinitro-3-toluidin genannt) $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 341), Hydroxylamin und KOH in Alkohol (Meisenheimer, Patzig, *B.* **39**, 2540). — Gelbe Krystalle. F: 132,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und CS_2.

4.6-Dinitro-3-amino-toluol, 4.6-Dinitro-3-methyl-anilin, 4.6-Dinitro-m-toluidin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei eintägigem Stehen von 2.4.5-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) mit alkoh. Ammoniak (Hepp, *A.* **215**, 368). Beim Erhitzen von 5-Brom-2.4-dinitro-toluol (Bd. V, S. 346) mit alkoh. Ammoniak (Jackson, *B.* **22**, 1232; Bentley, Warren, *Am.* **12**, 2). Beim Erhitzen von 4.6-Dinitro-3-äthoxy-toluol (Bd. VI, S. 387) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 100° (Staedel, Kolb, *A.* **259**, 220). — Goldgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 192—193° (H.), 195° (St., K.). Sehr schwer löslich in Äther, Benzol, kaltem Eisessig und siedendem Alkohol; leicht löslich in Aceton und in heißem Eisessig (H.).

4.6-Dinitro-3-dimethylamino-toluol[1]) $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Dimethyl-m-toluidin mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure, neben geringen Mengen 6-Nitro-3-dimethylamino-toluol (Wurster, Riedel, *B.* **12**, 1800). — Gelbe Nadeln. F: 107°.

4.6-Dinitro-3-anilino-toluol, 4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. Jackson, *B.* **22**, 1232; Bentley, Warren, *Am.* **12**, 2. — *B.* Durch Kochen von 2.4.5-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) mit Anilin und Alkohol (Hepp, *A.* **215**, 369). — Orangefarbene Nadeln. F: 142°; schwer löslich in kaltem Alkohol (H.).

x.x-Dinitro-3-dimethylamino-toluol (?)[2]) $C_9H_{11}O_4N_3 (?) = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)_2 (?)$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-m-toluidin mit verd. Salpetersäure oder mit kalt gehaltener Salpeterschwefelsäure, neben 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-toluol und geringen Mengen 6-Nitro-3-dimethylamino-toluol (Wurster, Riedel, *B.* **12**, 1800). — Gelbe Krystalldrusen. F: 168°. In Alkohol viel schwerer löslich als die bei 107° schmelzende Verbindung.

6-Brom-2.4-dinitro-3-anilino-toluol, 4-Brom-2.6-dinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dibrom-2.4-dinitro-toluol (Bd. V, S. 346) mit Anilin (Claus, *J. pr.* [2] **37**, 17). — Orangerote Nadeln. F: 116°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, $CHCl_3$, Eisessig.

2.4.6-Trinitro-3-amino-toluol, 2.4.6-Trinitro-3-methyl-anilin, 2.4.6-Trinitro-m-toluidin $C_7H_6O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-2.4.6-trinitro-toluol (Bd. V, S. 349) mit alkoh. Ammoniak (Bentley, Warren, *Am.* **12**, 5) oder auch bei schwachem Erwärmen von 3-Chlor-2.4.6-trinitro-toluol (Bd. V, S. 349) mit alkoh. Ammoniak (Reverdin, Dresel, Delétra, *B.* **37**, 2095; *Bl.* [3] **31**, 634). Aus 2.4.6-Trinitro-3-äthoxy-toluol (Bd. VI, S. 388) und konzentriertem, alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Noelting, Salis, *B.* **15**, 1864; Staedel, Kolb, *A.* **259**, 222) oder auch aus 2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol und alkoh. Ammoniak (Blanksma, *R.* **21**, 332). — Würfel (aus Äther). F: 136° (N., Sa.; R., Dr., De.), 138° (Bl.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (N., Sa.). Löslich in Natron, NH_3 und Barytwasser (N., Sa.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in NH_3 und 2.4.6-Trinitro-3-oxy-toluol (Bd. VI, S. 387) (N., Sa.).

2.4.6-Trinitro-3-methylamino-toluol $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol (Bd. VI, S. 388) und Methylamin in Alkohol (Blanksma, *R.* **21**, 332). — Gelbe Krystalle. F: 138. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) Methyl-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenyl]-nitramin.

2.4.6-Trinitro-3-äthylamino-toluol $C_9H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol und Äthylamin in Alkohol (B., *R.* **21**, 333). — Gelbe Krystalle. F: 98°.

2.4.6-Trinitro-3-anilino-toluol, 2.4.6-Trinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von 3-Chlor-2.4.6-

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Brady, Gibson, *Soc.* **119** [1921], 102.

[2]) Zur Frage der Zusammensetzung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von Brady, Gibson, *Soc.* **119** [1921], 102.

trinitro-toluol (Bd. V, S. 349) mit Anilin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, DRESEL, DELÉTRA, *B.* **37**, 2095; *Bl.* [3] **31**, 634). Aus 3-Brom-2.4.6-trinitro-toluol und Anilin (BENTLEY, WARREN, *Am.* **12**, 6). Man erhitzt 2.4.6-Trinitro-3-oxy-toluol (Bd. VI, S. 387), p-Toluolsulfochlorid, Diäthylanilin und Nitro-benzol auf 105° und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Anilin (ULLMANN, NADAI, *B.* **41**, 1878). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 150° (R., DR., DE.; U., N.), 151° (B., W.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in Essigsäure, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin (R., DR., DE.). — $NaC_{13}H_9O_6N_4$. Kastanienbraunes Pulver. Wird durch Wasser zerlegt (JACKSON, B., *Am.* **14**, 344).

2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-toluol, Methyl-[2.4.6-trinitro-6-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_7O_8N_5 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von 1 Vol. Dimethyl-m-toluidin in 2 Vol. konz. Schwefelsäure in Salpetersäure (D: 1,48—1,5); man kocht die Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure, bis sie gelb geworden ist, und fällt dann mit Wasser (ROMBURGH, *R.* **6**, 414). Bei Behandlung von 2.4.6-Trinitro-3-methylamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **21**, 332). — Krystalle (aus Wasser). F: 101° (B.), 102° (R.). Löslich in Benzol, Aceton, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, wenig löslich in Ligroin (R.). — Entwickelt beim Kochen mit Sodalösung Methylamin (R.).

2.4.6-Trinitro-3-äthylnitramino-toluol, Äthyl-[2.4.6-trinitro-6-methyl-phenyl]-nitramin $C_9H_9O_8N_5 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot N(C_2H_5)\cdot NO_2$. *B.* Bei Behandlung von 2.4.6-Trinitro-3-äthylamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **21**, 333). — Krystalle. F: 79°.

3. *4-Amino-1-methyl-benzol, 4-Amino-toluol, 4-Methyl-anilin, p-Tolylamin, p-Toluidin* $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

Bildung, Darstellung, Reinigung.

p-Toluidin entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Toluol mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Aluminiumchlorid (JAUBERT, *C. r.* **132**, 842), neben sehr wenig o-Toluidin (GRAEBE, *B.* **34**, 1778). Entsteht aus p-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium in der Hitze (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **54**, 12). Aus p-Nitro-toluol mit einer alkoh. Lösung von Na_2S_2 oder mit einer Lösung von Schwefel in Alkali, neben einer Verbindung, die mit Essigsäureanhydrid p-Acetamino-benzaldehyd liefert (BLANKSMA, *R.* **26**, 109; vgl. GEIGY & Co., D. R. P. 86874; *Frdl.* **4**, 136). Durch Reduktion von p-Nitro-toluol mit Eisen und Essigsäure (H. MÜLLER, *Z.* **1864**, 162; *J.* **1864**, 424; *Chem. N.* **9**, 169) oder Eisen und Salzsäure (KOCK, *B.* **20**, 1568), mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure in siedender alkoholischer Lösung, neben 3-Chlor-4-amino-toluol (BLANKSMA, *R.* **25**, 370), mit Phenylhydrazin (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 143). Bei elektrolytischer Reduktion von p-Nitro-toluol in rauchender Salzsäure (LÖB, *Z. El. Ch.* **4**, 436), besonders glatt in alkoholisch-salzsaurer Lösung bei Anwendung von Zinnkathoden oder bei Zusatz von $SnCl_2$ zur Kathodenflüssigkeit bei Gebrauch indifferenter (Pt-)Kathoden (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 116942; *C.* **1901** I, 150; CHILESOTTI, *Z. El. Ch.* **7**, 770). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion des p-Nitro-toluols mittels Kupferkathode unter Zusatz von Kupferpulver in 2%iger Natronlauge (LÖB, SCHMITT, *Z. El. Ch.* **10**, 761). Bei der Reduktion von p-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) mit Zink und Salzsäure (RUDOLPH, D. R. P. 34234; *Frdl.* **1**, 15; vgl. THIELE, DIMROTH, *A.* **305**, 116). Aus p-Amino-benzylalkohol (Syst. No. 1855) durch ½-stdg. Erwärmen mit überschüssiger Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbade und Erwärmen der Lösung mit Alkalilauge (TH., D., *A.* **305**, 121). Durch Reduktion von polymerem Anhydro-[p-amino-benzylalkohol] (Syst. No. 1855) mit Zinkstaub und Salzsäure (KALLE & Co., D. R. P. 83544; *Frdl.* **4**, 52). Durch Reduktion von Bis-[4-amino-benzyl]-sulfid (Syst. No. 1855) mit Natrium und Amylalkohol (O. FISCHER, *B.* **26**, 1340). Neben p.p-Ditolylamin (S. 907) beim Erhitzen von p-Kresol (Bd. VI, S. 389) mit Chlorzinkammoniak und Chlorammonium auf 330—340° (MERZ, P. MÜLLER, *B.* **20**, 545; vgl. BUCH, *B.* **17**, 2637). Bei langem Erhitzen von salzsaurem Anilin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol unter Druck auf ca. 300° oder von salzsaurem Methylanilin für sich auf ca. 350° (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 720), neben geringen Mengen 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol und 2-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol (LIMPACH, *B.* **21**, 640). Neben anderen Produkten bei der Einw. einer warmen salzsauren Zinnchlorürlösung auf eine alkoh. Lösung von 4'-Äthoxy-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2112) (JACOBSON, *A.* **287**, 107, 177) oder von 2'-Äthoxy-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2112) (JAC., *A.* **369**, 9).

Die technische Darstellung des p-Toluidins erfolgt in analoger Weise wie diejenige des o-Toluidins S. 773.

Zur Reinigung des festen p-Toluidins empfiehlt H. MÜLLER (*Z.* **1864**, 163; *J.* **1864**, 424; *Chem. N.* **9**, 169) Umkrystallisieren aus Ligroin (Kp: 80—100°).

Zur Trennung des p-Toluidins von Anilin löst man 1 Teil des Gemisches in $^1/_2$ Teil Oxalsäure und 4 Teilen siedendem Wasser, kühlt die klare Lösung bis auf 80° ab und filtriert das ausgeschiedene oxalsaure p-Toluidin ab (BRIMMEYR, *Z.* **1995**, 513). Zur Scheidung des p-Toluidins von Anilin kann man auch beide Basen in Acetylderivate überführen, 1 Teil der letzteren in 4 Teilen Eisessig lösen und ca. 80 Teile Wasser zugeben; es fällt dann nur Acet-p-toluidid aus, das man durch Destillation mit Natronlauge zerlegt (WEITH, MERZ, *B.* **2**, 433). Zur Trennung des p-Toluidins von o-Toluidin kann man das Gemenge der Hydrochloride in wäßr. Lösung mit 40%iger Formaldehydlösung bei 70—100° behandeln, wodurch o-Toluidin in 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) übergeführt wird, während p-Toluidin dann nach dem Alkalisieren abgeblasen werden kann (Höchster Farbw., D.R.P. 87615; *Frdl.* **4**, 66). Die Abscheidung des p-Toluidins aus Gemischen von o- und p-Toluidin kann auch durch Überführen des o-Toluidins in 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol durch Einw. von Natriumnitrit + Salzsäure bei 40° bewirkt werden; das hierbei nicht angegriffene p-Toluidin kann aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit abgetrieben oder aus dem Reaktionsgemisch durch Salzsäure ausgezogen oder auch in Form des Sulfats vom unlöslichen schwefelsauren 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol getrennt werden (WÜLFING, D.R.P. 37932; *Frdl.* **1**, 16; *J.* **1886**, 2066; **1887**, 2570). Weitere Trennungen von o-Toluidin s. bei diesem, S. 773. Zur Abscheidung des p-Toluidins aus einem Gemenge von Anilin, o- und p-Toluidin erhitzt man mit der doppelten Menge der zur Salzbildung erforderlichen Schwefelsäure 12 Stunden auf 180—200°, wobei nur Anilin und o-Toluidin in ihre Monosulfonsäuren übergehen; aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit wird das p-Toluidin mit Wasserdampf übergetrieben (HARMSEN, Die Fabrikation der Teerfarbstoffe und ihrer Rohmaterialien [Berlin 1889], S. 69, 70; vgl. WÜ., D.R.P. 40424; *Frdl.* **1**, 18; *J.* **1887**, 2571). Zur Isolierung des p-Toluidins aus dem Gemisch der Toluidine mengt man mit gemahlenem Eis und preßt das abgeschiedene p-Toluidinhydrat $C_7H_9N + H_2O$ (s. u.) von den flüssig bleibenden isomeren Toluidinen ab (FRISWELL, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **27**, 258; *C.* **1908** I, 2092).

Physikalische Eigenschaften.
(Vgl. auch den folgenden Abschnitt.)

p-Toluidin krystallisiert aus Wasser oder verd. Alkohol als **Hydrat** $C_7H_9N + H_2O$ (WALKER, BEVERIDGE, *Soc.* **91**, 1797; vgl. LEWY, *B.* **19**, 2728; ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] **28**, 211; FRISWELL, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **27**, 258; *C.* **1908** I, 2092); dieses zeigt bei langsamem Erhitzen im Capillarrohr bei 38° Anzeichen von Verflüssigung und schmilzt bei 42,5°; in einem in Wasser von 42° eingetauchten geschlossenen Rohr schmilzt es vollständig; in Gegenwart von Wasser schmilzt es etwas unterhalb 42°; es verliert an der Luft sein Krystallwasser (WA., BEV.). Wasserfreies p-Toluidin krystallisiert aus wasserfreien Solvenzien; es geht an feuchter Luft allmählich in das Monohydrat über (WAL., BEV.). Über eine Beobachtung an zur Erstarrung gebrachtem p-Toluidin vgl. BECK, EBBINGHAUS, *B.* **39**, 3872. Erstarrungspunkt: 42,8° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1209). F: 42,5° (EIJKMAN, *Ph. Ch.* **4**, 507), 42,77° (MILLS, *Philos. Magazine* [5] **14**, 27), 43° (JACOBSON, *A.* **297**, 203), 43,9° (HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 650), 44,2° (WALKER, *Ph. Ch.* **5**, 195), 44,5° (SWARTS, *R.* **28**, 159), 45° (STÄDELER, ARNDT, *J.* **1864**, 425; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **158**, 72; ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] **28**, 210, 211; A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 721). Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **29**, 650; vgl. HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [N.F.] **64**, 728. Kp: 198° (MUSPRATT, A. W. HO., *A.* **54**, 16; BEIL., KUHL., *A.* **156**, 72, 84), 200° (BUCH, *B.* **17**, 2638), 200,3° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1248); Kp_{760}: 200,4° (korr.); Kp_{700}: 196,9°; Kp_{600}: 191,1°; Kp_{500}: 184,6°; Kp_{400}: 176,9°; Kp_{300}: 166,9°; Kp_{200}: 154,7°; Kp_{150}: 145,6°; Kp_{100}: 133,7°; Kp_{50}: 115,8°; Kp_{25}: 100,2°; Kp_{20}: 95,6°; Kp_{15}: 89,7°; Kp_{10}: 82,2°; Kp_5: 70,1°; Kp_1: 46,9° (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 621; vgl. auch NEUBECK, *Ph. Ch.* **1**, 659). p-Toluidin ist unverändert destillierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig (MUSPRATT, A. W. HO., *A.* **54**, 13,14; vgl. WITT, *Ch. I.* **10**, 11). D: 1,046 (RÜDORFF, *B.* **12**, 252), 1,058 (RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 721); $D^{78,9}$: 0,9339 (EIJKMAN, *R.* **12**, 278); $D_4^{59,1}$: 0,9538 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216); D_{50}^{50}: 0,973; D_{60}^{60}: 0,9692; D_{70}^{70}: 0,967 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1209). Dichte beim Siedepunkt unter verschiedenen Drucken: NEUBECK, *Ph. Ch.* **1**, 659. $n_\alpha^{59,1}$: 1,54710; $n_D^{59,1}$: 1,55324; $n_\gamma^{59,1}$: 1,58351 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 217); $n_\alpha^{78,9}$: 1,53063; $n_\beta^{78,9}$: 1,55209 (EIJKMAN, *R.* **12**, 278). Molekularrefraktion und -dispersion: BRÜHL, *Ph. Ch.* **18**, 222, 223; PERKIN, *Soc.* **69**, 4, 5, 1155, 1159. Absorption der alkoh. Lösung im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 290. Absorption der alkoholisch-salzsauren Lösung im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **97**, 1359. Die alkoh. Lösung zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft intensive und andauernde blauviolette Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Kompressibilität: HULETT, *Ph. Ch.* **33**, 244. Capillaritätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 91. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Schmelzwärme: PETTERSSON, *J. pr.* [2] **24**, 162; EIJKMAN, *Ph. Ch.* **4**, 515, 518; BATTELLI, *Atti del reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti* [6] **3**, disp. 10, S. 1789. Abhängigkeit der Schmelzwärme vom Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **29**, 650, 657.

Verdampfungswärme: BECKMANN, GABEL, *B.* **39**, 2614; KURBATOW, Ж. **40**, 1488; *C.* **1908** I, 635. Molekulare Verbrennungswärme des festen p-Toluidins bei konstantem Volumen: 957,9 Cal., bei konstantem Druck: 958,8 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 152), 969,31 Cal. (SWARTS, *R.* **28**, 161; *C.* **1909** I, 1989). Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen p-Toluidins bei konstantem Druck: 973,5 Cal. (SWARTS, *R.* **28**, 161; *C.* **1909** I, 1989). Spezifische Wärme des p-Toluidins in festem und flüssigem Zustand: BATTELLI, *Atti del reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti* [6] **8**, disp. 10, S. 1789.

Geschwindigkeit der Absorption von Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur durch p-Toluidin: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 323, 327. Aufnahme von Chlorwasserstoff bei —75°: KOROZYŃSKI, *B.* **41**, 4379. Wärmetönung bei der Neutralisation des p-Toluidins mit Salzsäure: LUGININ, *A. ch.* [5] **17**, 235; *B.* **10**, 974; mit Essigsäure und mit Benzoesäure in Benzollösung: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1015, 1018. p-Toluidin zeigt keine Reaktion gegen Curcuma; gerötetes Lackmuspapier wird schwach gebläut; der violette Farbstoff der Dahlien wird grün gefärbt (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **54**, 16). p-Toluidin reagiert bei der Titration in wäßr. Lösung gegen Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022). Für den Grad der Hydrolyse des p-Toluidinhydrochlorids in wäßr. Lösung wurden die folgenden Werte gefunden: bei 60° in $^n/_{30}$-Lösung 3% (bestimmt durch Zuckerinversion) (WALKER, ASTON, *Soc.* **67**, 582), bei 25° in $^n/_{10}$-Lösung 1,02%, in $^n/_{32}$-Lösung 1,80% (bestimmt durch Verteilung zwischen Wasser und Benzol) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1717), bei 15° in $^n/_{20000}$-Lösung und $^n/_{40000}$-Lösung 28,1% (bestimmt durch Farbänderung von Methylorange) (VELEY, *Soc.* **93**, 2128), bei 25° in $^n/_{32}$-Lösung 1,53%; Hydrolysenkonstante: $7{,}58 \times 10^{-6}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 323), bei 18° Hydrolysenkonstante: $3{,}91 \times 10^{-6}$, bei 25° Hydrolysenkonstante: $5{,}38 \times 10^{-6}$ (bestimmt auf Grund der verschiedenen Beweglichkeit von p-Toluidin-Ionen und Wasserstoff-Ionen) (DENISON, STEELE, *Soc.* **89**, 1008). Für die elektrolytische Dissoziationskonstante k des p-Toluidins, berechnet aus der Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids, die ihrerseits nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde (vgl. oben), werden folgende Werte angegeben [1]): bei 25°: $1{,}72 \times 10^{-9}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 323; vgl. LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 398), bei 25°: $1{,}13 \times 10^{-9}$ (FAR., WARTH, *Soc.* **85**, 1726), bei 18°: $1{,}64 \times 10^{-9}$, bei 25°: $2{,}20 \times 10^{-9}$ (DEN., STEE., *Soc.* **89**, 1009, 1386), bei 15°: $4{,}5 \times 10^{-10}$ (VELEY, *Soc.* **93**, 2128). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°, bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von Zimtsäure bezw. p-Nitro-benzoesäure: $2{,}07 \times 10^{-9}$ bezw. $2{,}05 \times 10^{-9}$ (LÖ., *Ph. Ch.* **25**, 394, 395). — p-Toluidin leitet in flüssigem Zustande den elektrischen Strom; beim Erstarren tritt eine plötzliche Abnahme der Leitfähigkeit ein, doch bleibt sie in gewissem Grade bis zu einer weit unter dem Erstarrungspunkt liegenden Temperatur erhalten (BARTOLI, *R. A. L.* [4] **1**, 549, 570; *G.* **15**, 401; *Beibl. Ann. d. Physik* **9**, 682). Dielektrizitätskonstante: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 721; SPEYERS, *Amer. Journ. Science* [4] **16**, 72. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 114. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1131, 1209, 1210, 1245.

p-Toluidin in Mischung und als Lösungsmittel.

Löslichkeit von p-Toluidin in flüssigem Kohlendioxyd: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 679.

1 Tl. p-Toluidin löst sich in 285 Tln. Wasser von 11,5° (STÄDELER, ARNDT, *J.* **1864**, 426). 1 l Wasser löst bei 20,8° 7,39 g, bei 26,7° 9,50 g, bei 31,7° 11,42 g p-Toluidin (LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* **25**, 410). 100 Gewichtsteile der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 22,0° 0,776 Tle., bei 44,0° 1,773 Tle., bei 69° 2,36 Tle. p-Toluidin (WALKER, *Ph. Ch.* **5**, 195). p-Toluidin ist leicht löslich in verd. Äthylalkohol und Äther (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **54**, 15; STÄ., ARNDT, *J.* **1864**, 426), in Methylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Fetten und äther. Ölen (MUS., A. W. HOF.). Löslichkeit von p-Toluidin in absol. Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen: SPEYERS, *Amer. Journ. Science* [4] **14**, 295; *C.* **1902** II, 1239. Dichten einer Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in 2 Mol.-Gew. absol. Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1210. Dichten der gesättigten Lösungen in absol. Äthylalkohol, Chloroform und Toluol bei verschiedenen Temperaturen: SPEY., *Amer. Journ. Science* [4] **14**, 299, 300; *C.* **1902** II, 1239. Wärmetönung beim Lösen von p-Toluidin in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1014. Schmelztemperatur, Dichte und Dielektrizitätskonstante von Naphthalin-p-Toluidin-Gemischen: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 720. Schmelzpunkte der Gemische aus p-Toluidin und Phenol: PHILIP, *Soc.* **83**, 828; KREMANN, *M.* **27**, 98; aus p-Toluidin und o-Nitro-phenol: PHIL., *Soc.* **83**, 820; aus p-Toluidin und α-Naphthol: PHIL., *Soc.* **83**, 831; BECK, EBBINGHAUS, *B.* **39**, 3873; aus p-Toluidin und p-Nitroso-dimethylanilin: KRE., *M.* **25**, 1317. Dichten von Gemischen aus p-Toluidin und o-Toluidin: PER., *Soc.* **89**, 1209.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 52,4 (EIJKMAN, *Ph. Ch.* **4**, 515), 53 (AUWERS, *Ph. Ch.* **42**, 516; BRUNI, PADOA, *G.* **33** I, 83; BRU., *R. A. L.* [5] **11** II, 190). Molekulare

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 63.

Siedepunktserhöhung: 41,4 (BECKMANN, GABEL, *B.* **39**, 2614). — Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 662; in Naphthalin: AU., *Ph. Ch.* **23**, 451; in Anilin: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 43, 50.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Elektrizität. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 780. Die Dämpfe des p-Toluidins zeigen unter dem Einfluß von Teslaströmen bei atmosphärischem Druck blaue Luminescenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 723; *B.* **33**, 1730).

Oxydation. Bei der elektrolytischen Oxydation des salzsauren oder des schwefelsauren p-Toluidins wird ein in Alkohol löslicher, Wolle und Seide rotbraun färbender Farbstoff abgeschieden (GOPPELSROEDER, *D.* **223** [1877], 317, 318; *C. r.* **82**, 1199; *Chem. N.* **34**, 118). p-Toluidin liefert bei der Oxydation mit Ozon in Benzol 4.4'-Dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2096) (OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 143); dieses entsteht auch bei schwachem Erwärmen von essigsaurem p-Toluidin mit Wasserstoffperoxydlösung (LEEDS, *B.* **14**, 1383). Bei der Einw. von Sulfomonopersäure auf p-Toluidin in Äther entstehen p-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) und N-p-Tolyl-hydroxylamin (Syst. No. 1933) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1677). Behandelt man p-Toluidin (1 Mol.-Gew.) mit Chlorkalk (2 At.-Gew. wirksames Chlor) in Chloroform, so erhält man als Hauptprodukt 4.4' Dimethyl-azobenzol (SCHMITT, *J. pr.* [2] **18**, 198); dieses entsteht auch bei der Einw. von Chromsäure in essigsaurer Lösung (PERKIN, *Soc.* **37**, 553). Bei der Oxydation des p-Toluidins mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung wird bei großer Verdünnung und Säureüberschuß vorwiegend 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid (CH_3:O:O = 2:1:4) (Syst. No. 1874) erhalten (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1275, 1278; vgl. GREEN, *B.* **26**, 2774); in konz. Lösung entsteht dagegen hauptsächlich 5-p-Toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid (Syst. No. 1874) neben geringen Mengen 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid (BÖRN., *B.* **34**, 1279; vgl. PER., *Soc.* **37**, 546). Zur Oxydation des p-Toluidins mit Chromsäuregemisch vgl. auch OECHSNER DE CONINCK, COMBE, *C. r.* **127**, 1222. Die Oxydation des salzsauren oder schwefelsauren p-Toluidins mit Bleisuperoxyd in neutraler wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur führt bei starker Verdünnung zu 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid, in konzentrierterer Lösung tritt daneben in geringerer Menge 5-p-Toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid auf; je nach den Bedingungen lassen sich außerdem 4.4'-Dimethyl-azobenzol, 4.4'-Dimethyl-diphenylamin (S. 907) und Ammoniak nachweisen; verläuft die Reaktion in stark konzentrierter Lösung bei Wasserbadwärme, so wird 4.4'-Dimethyl-azobenzol Hauptprodukt (BÖRN., *B.* **34**, 1275, 1277). Beim Behandeln von p-Toluidin mit einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid oder mit einer wäßr. Lösung von Kaliumpermanganat entstehen 4.4'-Dimethyl-azobenzol und 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid neben harzigen Produkten (BARSILOWSKI, *A.* **207**, 102, 103; vgl. GREEN, *B.* **26**, 2772). Beim Erwärmen von p-Toluidin mit alkal. Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade bilden sich 4.4'-Dimethyl-azobenzol, Ammoniak und Oxalsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **11**, 1204). Geschwindigkeit der Oxydation von p-Toluidin mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung: BRADSHAW, *Am.* **35**, 334. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von etwas Formaldehyd entsteht p-Nitroso-toluol (BAM., TSCH., *B.* **31**, 1524). Behandelt man p-Toluidin mit Mangansuperoxyd in verdünnt salzsaurer Lösung, so erhält man 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid und reichlich 4.4'-Dimethyl-azobenzol (BÖRN., *B.* **34**, 1278). Oxydation des p-Toluidins auf der Faser (nach Art der Bildung des Anilinschwarz): KIRPITSCHNIKOFF, *C.* **1905** II, 38. p-Toluidin reduziert in der Kälte alkoholische (VAUBEL, *Ch. Z.* **25**, 739) sowie bei gelindem Erwärmen wäßrig-ammoniakalische Silbernitratlösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374) unter Spiegelbildung. Fügt man zu einer kalten Lösung von Silbernitrat allmählich eine heiße wäßrige Lösung von p-Toluidin, so entsteht das Salz $2C_7H_9N + AgNO_3$ (S. 899) (MIXTER, *Am.* **1**, 242; vgl. LACHOWICZ, *M.* **10**, 888).

Halogenierung. Beim Chlorieren von p-Toluidin in überschüssiger 97%iger Schwefelsäure bleibt ein Teil des p-Toluidins unverändert, während ein anderer überwiegend in 2-Chlor-4-amino-toluol (S. 988), in geringerer Menge in 3-Chlor-4-amino-toluol übergeht; chloriert man p-Toluidin soweit als möglich in 40%iger Salzsäure unter Eiskühlung, so erhält man 3-Chlor-4-amino-toluol, sehr wahrscheinlich auch 2-Chlor-4-amino-toluol, daneben noch 3.5-Dichlor-4-amino-toluol und gechlorte Kresole (HAFNER, *B.* **22**, 2535, 2536; vgl. WROBLEWSKY, *A.* **166**, 199). Bei der Einw. von feuchtem Chlor auf salzsaures p-Toluidin in Eisessig entsteht 1.2.3.3.5.5.6-Heptachlor-1-methyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 19) (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **326**, 286). Bei längerem Stehen eines Gemisches von p-Toluidin in überschüssiger 97%iger Schwefelsäure mit Brom bilden sich 2-Brom- und 3-Brom-4-amino-toluol, bei Anwendung von überschüssigem Brom in Gegenwart von 65%iger Schwefelsäure oder 39%iger Salzsäure wird reichlich 3.5-Dibrom-4-amino-toluol erhalten (HAF., *B.* **22**, 2538, 2540, 2903; vgl. WRO., *A.* **168**, 157, 188; NEVILE,

WINTHER, *B.* **13**, 966). 3.5-Dibrom-4-amino-toluol entsteht auch, wenn man eine Lösung von 53 g p-Toluidin in 200 g konz. Salzsäure und 2 l Wasser unter Kühlung mit einer Lösung von 160 g Brom in 100 g Bromkalium und 1 l Wasser versetzt (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 326). Über den quantitativen Verlauf der Bromierung des p-Toluidins unter verschiedenen Bedingungen vgl. FRIES, *A.* **346**, 166. p-Toluidin liefert mit der äquimolekularen Menge Jod in Gegenwart von Calciumcarbonat, etwas Wasser und etwas Äther 3-Jod-4-amino-toluol (S. 995), bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Jod 3.5-Dijod-4-amino-toluol (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 445, 449). Letzteres entsteht auch beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 115).

Einwirkung von salpetriger Säure und von Salpetersäure. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von p-Toluidin in Äther-Alkohol entsteht p-Diazoamino-toluol (Syst. No. 2228) (GRIESS, *A.* **121**, 277). Löst man 100 g p-Toluidin in 500 g wasserfreiem Methylalkohol, tropft zu der Lösung 100 g konz. Schwefelsäure und leitet dann unter Kühlung nitrose Gase in das Gemisch, so erhält man p-Toluoldiazoniumsulfat (Syst. No. 2193a) (ALLEMAN, *Am.* **31**, 24). Beim Eintragen von salzsaurem p-Toluidin in ein gekühltes Gemisch von Amylnitrit in absol. Alkohol entsteht p-Toluoldiazoniumchlorid (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2053). Diazotiert man ein Gemisch von 15 g p-Toluidin und 35 g 37%iger Salzsäure mit einer konz. Lösung von 11 g Natriumnitrit und trägt die Lösung unter Rühren bei 0° bis —5° in eine Lösung von 300 g KOH in 200 g Wasser ein, so erhält man normales p-Diazo-toluolkalium (Syst. No. 2193a) (BAMBERGER, *B.* **29**, 457). Bei der Einw. von Amylnitrit auf p-Toluidin in siedendem Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat bildet sich das Natriumsalz des Iso-p-diazo-toluols (Syst. No. 2193a) (BAMBERGER, RÜST, *B.* **33**, 3512). Beim Behandeln von p-Toluidin, gelöst in 10 Tln. Schwefelsäure von 66° Bé, mit einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,478) und dem doppelten Gew. Schwefelsäure von 66° Bé entstehen 3-Nitro-4-amino-toluol und als Hauptprodukt 2-Nitro-4-amino-toluol; letzteres bildet sich ausschließlich, wenn man das Toluidin statt in 10 Tln. in 15—20 Tln. Schwefelsäure löst (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 263). Bei der Einw. einer Lösung von N_2O_5 in CCl_4 auf eine absol. ätherische Lösung von p-Toluidin unter Kühlung entsteht p-Tolylnitramin (p-Diazo-toluolsäure; Syst. No. 2219) neben salpetersaurem p-Toluidin, p-Toluoldiazoniumnitrat und 3-Nitro-4-amino-toluol (HOFF, *A.* **311**, 92). Salpetersaures p-Toluidin liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung 3-Nitro-4-amino-toluol, in geringer Menge p-Tolylnitramin und Essigsäure-p-toluidid (HOFF, *A.* **311**, 103).

Einwirkung von Schwefel sowie von Halogeniden und Oxyden des Schwefels. Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel in Gegenwart von Bleiglätte auf 140° entsteht neben schwefelreichen Harzen 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-diphenylsulfid (Thio-p-toluidin; Syst. No. 1855) (MERZ, WEITH, *B.* **4**, 393; vgl. DAHL & Co., D. R. P. 34299; *Frdl.* **1**, 534). Erhitzt man p-Toluidin mit Schwefel allein auf Temperaturen über 175°, so bilden sich je nach der angewandten Menge Schwefel und der Höhe der Temperatur in wechselnden Mengen 6-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzthiazol (Dehydro-thio-p-toluidin; Syst. No. **4345**) und höher kondensierte Produkte, die schwerlöslichen Primulinbasen, deren Sulfonsäuren als Alkalisalze das Primulin des Handels — einen gelben, diazotierbaren und dann mit Phenolen oder Aminen kombinierbaren Farbstoff — bilden (GREEN, *Soc.* **55**, 228; vgl. GREEN, *B.* **22**, 968; *Journ. Soc. Chem. Ind.* **7**, 180; JACOBSON, *B.* **22**, 330; GATTERMANN, *B.* **22**, 422; PFITZINGER, GAT., *B.* **22**, 1063; FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **2**, 286; DAHL & Co., D. R. P. 35790, 47102; *Frdl.* **1**, 535; **2**, 290; BAYER & Co., D. R. P. 50525; *Frdl.* **2**, 291; Höchster Farbw., D. R. P. 98761; *Frdl.* **5**, 609; *C.* **1898** II, 950; CASSELLA & Co., D. R. P. 53938; *Frdl.* **2**, 293). Durch Kochen von salzsaurem p-Toluidin mit Thionylchlorid in Benzol entsteht Thionyl-p-toluidin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:SO$ (S. 982) (MICHAELIS, HERZ, *B.* **23**, 3482; MICH., *B.* **24**, 752; *A.* **274**, 226; D. R. P. 59062; *Frdl.* **3**, 990). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure auf ca. 210—230° entsteht 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1947; L. RICHTER, *A.* **230**, 314; WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 738). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) entsteht als Hauptprodukt, wenn man p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt in der Kälte behandelt (CLAUS, IMMEL, *A.* **285**, 82) oder wenn man mit der 2,5-fachen Menge einer 14% Anhydrid enthaltenden rauchenden Schwefelsäure bei 180° arbeitet (JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1216). Erhitzt man p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale auf ca. 180°, bis der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar wird, so erhält man vorwiegend 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3), in geringerer Menge 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1924), bei längerer Dauer der Reaktion treten die beiden letzteren Säuren in vorherrschender Menge auf (v. PECHMANN, *A.* **173**, 195). Beim Hinzufügen der berechneten Menge gepulverter Sulfamidsäure zu einer alkoh. Lösung von p-Toluidin entsteht sulfamidsaures p-Toluidin (S. 897); erhitzt man 5—6 Tle. p-Toluidin mit 1 Tl. gepulverter Sulfamidsäure so entsteht das Ammoniumsalz der p-Tolyl-sulfamidsäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_3H$ (S. 983) (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3163).

Einwirkung von Halogeniden, Oxyden und Sulfiden des Phosphors und des Arsens. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Platinchlorür-phosphortrichlorid $PtCl_2 \cdot PCl_3$ auf 6 Mol.-Gew. p-Toluidin in Benzin entsteht neben salzsaurem p-Toluidin die Verbindung $P(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCl + PtCl_2$ (?) (S. 985) (QUESNEVILLE, *Moniteur scient.* [3] **6**, 664; *J.* **1876**, 298). Durch Einw. von Platinchlorür-bis-phosphortrichlorid $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$ auf p-Toluidin in alkoholischer Lösung und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man die Verbindung $P(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_3 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO + PtCl \cdot OH$ (?) (QUES., *Moniteur scient.* [3] **8**, 670). Die Einw. von Phosphorpentachlorid auf p-Toluidin führt zur Bildung von Phosphorsäure-chlorid-tetra-p-toluidid (S. 987) (GILPIN, *Am.* **19**, 363), wahrscheinlich entsteht auch Phosphorsäure-tri-p-toluidid (LEMOULT, *Bl.* [3] **35**, 57 Anm. 2). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. salzsaures p-Toluidin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid und etwas Benzol oder mit überschüssigem $POCl_3$, so erhält man Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **26**, 2939). Dieses entsteht auch, wenn 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Benzol einwirkt (CAVEN, *Soc.* **81**, 1367). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 100° bildet sich Phosphorsäure-chlorid-di-p-toluidid (MICH., SCHU., *B.* **27**, 2577). Bei 15—18-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ unter Zusatz von etwas Xylol zunächst auf 100° und dann allmählich auf 180° wird das dimere Phosphorsäure-p-toluidid-p-tolylimid (S. 988) neben Phosphorsäure-chlorid-di-p-toluidid und Phosphorsäure-tri-p-toluidid erhalten (MICH., SILBERSTEIN, *B.* **29**, 725, 728). Wird eine Lösung von 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Benzol mit 4 Mol.-Gew. p-Toluidin versetzt und die entstehende Lösung von Phosphorsäure-chlorid-di-p-toluidid mit trocknem Ag_2O erhitzt, so bildet sich das monomere Phosphorsäure-p-toluidid-p-tolylimid (S. 988) (CA., *Soc.* **83**, 1048). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in Gegenwart von 30—40%iger Sodalösung entsteht als Hauptprodukt Phosphorsäure-tri-p-toluidid neben Phosphorsäure-di-p-toluidid (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2106, 2107). Bei 2—3-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ wird dimeres Thiophosphorsäure-chlorid-p-tolylimid (S. 988) erhalten (MICH., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1245; vgl. M., *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ mit 6 Mol.-Gew. p-Toluidin (RUDERT, *B.* **26**, 572) oder bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ auf 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Gegenwart überschüssiger 10%iger Natronlauge (AUT., RUDOLPH, *B.* **33**, 2114) entsteht Thiophosphorsäure-tri-p-toluidid. p-Toluidin gibt mit Arsensäure bei 195—200° 6-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure (Syst. No. 2325) (BENDA, *B.* **42**, 3621).

Einwirkung sonstiger anorganischer Reagenzien auf p-Toluidin. Beim Hinzufügen einer wäßr. Lösung von salpetersaurem p-Toluidin zu einer wäßrigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Mercuronitrat erhält man die Verbindung $C_7H_9N + HgNO_3$ (?) (S. 899) (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 147). Beim Mischen alkoholischer oder ätherischer Lösungen von p-Toluidin und Sublimat in der Kälte entsteht die Verbindung $2CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HgCl_2$(?) (S. 899) (KLEIN, *B.* **11**, 744; LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 148). Beim Vermischen einer Lösung von 35 g Mercuriacetat in der nötigen Menge 50%igen Alkohols mit einer Lösung von 10 g p-Toluidin in 200 g Alkohol bildet sich 6-Amino-3-methyl-phenylquecksilberacetat $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 2355) (PESCI, *Z. a. Ch.* **17**, 281; DIMROTH, *B.* **35**, 2037, 2038). Beim Einleiten von Siliciumfluorid in eine Lösung von p-Toluidin in Benzol entsteht das Salz $3C_7H_9N + 2SiF_4$ (S. 900) (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 173). Bei der Einw. von $SiCl_4$ auf 8 Mol.-Gew. p-Toluidin in Benzol entsteht Kieselsäure-tetra-p-toluidid (S. 988) (REYNOLDS, *Soc.* **55**, 479). p-Toluidin gibt mit einer Auflösung von 2 At.-Gew. Brom und 1 At.-Gew. Magnesium in Äther eine Verbindung $C_{11}H_{19}ONBr_2Mg$ (S. 899) (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3266).

Beispiele für die Einwirkung von Halogen-, Nitroso- und Nitro-Derivaten der Kohlenwasserstoffe. Beim Durchleiten von Methylchlorid (Bd. **1**, S. 59) durch erhitztes p-Toluidin erhält man neben viel unverändertem p-Toluidin Methyl-p-toluidin (S. 902) und Dimethyl-p-toluidin (S. 902) (THOMSEN, *B.* **10**, 1582). Geschwindigkeit der Umsetzung von p-Toluidin mit Methylbromid und mit Allylbromid: MENSCHUTKIN, *B.* **30**, 2967; **31**, 1425; Ж. **29**, 651. Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf den Verlauf der Reaktion mit Allylbromid: MEN., Ж. **32**, 53; *C.* **1900** I, 1072. Die Behandlung des p-Toluidins mit Methyljodid führt stufenweise zur Bildung von Methyl-p-toluidin, Dimethyl-p-toluidin und Trimethyl-p-tolyl-ammoniumjodid (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* **224**, 336; THOMSEN, *B.* **10**, 1586; vgl. CLARKE, *Am.* **33**, 497). Bei anhaltendem Erhitzen von überschüssigem p-Toluidin mit Brombenzol und Natronkalk auf 360—380° wird 4-Methyl-diphenylamin (S. 905) neben etwas Diphenyläther gebildet (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] **48**, 458). Über die Einw. von Methylenchlorid auf p-Toluidin vgl. GRÜNHAGEN, *A.* **256**, 286. Einw. von Methylenjodid: SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 283. Beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid auf 150—180° entstehen N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin (S. 974) (GRETILLAT, *Moniteur scient.* [3] **3**, 385; *J.* **1873**, 698) und 1.4-Di-p-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460) (GRETILLAT; vgl. DEMOLE, *A.* **173**, 141, 142). Äquimolekulare

Mengen p-Toluidin und Äthylenbromid liefern beim Erhitzen auf 120—160° in Gegenwart von geglühtem Natriumcarbonat oder Natriumacetat als Hauptprodukt 1.4-Di-p-tolyl-piperazin neben einer bei 122—123° schmelzenden basischen Verbindung (BISCHOFF, *B.* **22**, 1778, 1781; vgl. auch WÜRTZ, *C. r.* **68**, 1507; *A. Spl.* **7**, 95). Erwärmt man 107 g p-Toluidin mit 50,5 g Trimethylenbromid (Bd. I, S. 110) bis zur Beendigung der Reaktion, so erhält man N.N'-Di-p-tolyl-trimethylendiamin (S. 977) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3247). Mit 1.4-Dibrom-pentan (Bd. I, S. 131) liefert p-Toluidin in alkoh. Lösung 2-Methyl-1-p-tolyl-pyrrolidin (Syst. No. 3039) (SCHOLTZ, FRIEMEHLT, *B.* **32**, 849, 851). p-Toluidin gibt mit 1.5-Dibrom-pentan (Bd. I, S. 131) in alkoh. Lösung N-p-Tolyl-piperidin (Syst. No. 3038) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 855; v. BRAUN, *B.* **40**, 3922). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit p-Dibrom-benzol und Natronkalk im geschlossenen Rohr auf 355° entsteht unter Umlagerung N.N'-Di-p-tolyl-m-phenylendiamin (Syst. No. 1758) (KYM, *J. pr.* [2] **51**, 333). p-Toluidin reagiert mit o-Xylylenbromid (Bd. V, S. 366) in Chloroformlösung unter Bildung von 2-p-Tolyl-isoindolin $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 3061) (SCHOLTZ, *B.* **31**, 415, 422). Mit Diphenyldichlormethan (Bd. V, S. 590) reagiert p-Toluidin unter Bildung von Benzophenon-p-tolylimid (S. 911) (PAULY, *A.* **167**, 214). Läßt man eine Lösung von 100 g p-Toluidin in 190 g Chloroform zu einer Lösung von 210 g KOH in 800 ccm 95%igem Alkohol etwas oberhalb 50° tropfen, so erhält man p-Tolylisocyanid (S. 909) (SMITH, *Am.* **16**, 373; vgl. NEF, *A.* **270**, 320). Bei der Einw. von Acetylentetrabromid (Bd. I, S. 94) auf p-Toluidin in Gegenwart alkoh. Kalis entsteht p-Toluidinoessigsäure-[N.N'-di-p-tolyl-amidin][1]) (S. 980) (SSABANEJEW, RAKOWSKI, Ж. **34**, 408; *C.* **1902** II, 122). Bei der Behandlung von p-Toluidin mit Acetylentetrabromid in Gegenwart von absol.-alkoh. Kali und Schwefel entsteht Dithiooxalsäure-di-p-toluidid (S. 932) (SSAB., RAK., Ж. **34**, 410; *C.* **1902** II, 122).

p-Toluidin reagiert mit Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in Eisessiglösung unter Bildung von 4-Methyl-azobenzol (Syst. No. 2096) (MILLS, *Soc.* **67**, 929); dieses entsteht auch aus p-Toluidin und Nitrobenzol in Gegenwart von Natriumhydroxyd bei 170—180° (JACOBSON, LISCHKE, ASKENASY, *A.* **303**, 368).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen. Bei 8-stdg. Erhitzen des bromwasserstoffsauren p-Toluidins mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol oder Äthylalkohol auf 145—150° oder des jodwasserstoffsauren p-Toluidins mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol oder Äthylalkohol auf 125° erhält man in guter Ausbeute Dimethyl- bezw. Diäthyl-p-toluidin (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29). Zur Alkylierung von bromwasserstoffsaurem p-Toluidin durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 140—150° vgl. auch PINNOW, *B.* **34**, 1136. Erhitzt man 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaures p-Toluidin mit 3,3 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 128—132°, so erhält man 41,2% Dimethyl-p-toluidin und 51,9% Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromid (SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 253). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol unter Druck auf 250—300° entstehen 2.4-Dimethyl-anilin und 2.4.6-Trimethyl-anilin (LIMPACH, *B.* **21**, 641; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **9**, 1295). Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin, gelöst in Benzol, mit 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat am Rückflußkühler, erhält man zu 55% Dimethyl-p-toluidin (BIELECKI, KOLENIEW, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 300; *C.* **1908** II, 877). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Äther entstehen Methyl-p-toluidin und methylschwefelsaures p-Toluidin (ULLMANN, *A.* **327**, 108). Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und 3 Mol.-Gew. Äthylenchlorhydrin (Bd. 1, S. 337) auf 220—225° entsteht neben anderen Produkten 1.4-Di-p-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460) (WÜRTZ, *C. r.* **88**, 1506; *A. Spl.* **7**, 94; vgl. DEMOLE, *A.* **173**, 141, 142). p-Toluidin liefert mit 1 Mol.-Gew. Phenol p-Toluidin-phenolat $C_7H_9N + C_6H_6O$ (S. 898) (KREMANN, *M.* **27**, 98; PHILIP, *Soc.* **83**, 828). Bei längerem Erhitzen von äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Phenol in Gegenwart von überschüssigem Chlorzink auf 260—300° entsteht 4-Methyl-diphenylamin (S. 905) (BUCH, *B.* **17**, 2634; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2345). Beim Erhitzen von 1 Teil Resorcin mit 2 Teilen p-Toluidin (2 Mol.-Gew.) und 2 Teilen wasserfreiem Calciumchlorid im Druckrohr auf 260° entsteht 3'-Oxy-4-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1840), neben wenig N.N'-Di-p-tolyl-m-phenylendiamin (Syst. No. 1758) (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] **33**, 209). Erhitzt man 1,1 Teil Resorcin mit 4,3 Teilen (4 Mol.-Gew.) p-Toluidin und 1,44 Teilen salzsaurem p-Toluidin zuerst auf 170—180°, dann auf 270°, so erhält man N.N'-Di-p-tolyl-m-phenylendiamin als Hauptprodukt (PAUL, *Z. Ang.* **10**, 22). N.N'-Di-p-tolyl-m-phenylendiamin erhält man auch wenn man 1 Teil Resorcin, 4 Teile p-Toluidin und 2 Teile eines Gemisches aus 1 Teil $ZnCl_2$ und 5 Teilen $CaCl_2$ im geschlossenen Rohr 20—24 Stunden auf 240° erhitzt (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] **33**, 220). Beim Erhitzen einer Mischung von p-Toluidin und 4 Teilen Toluhydrochinon (Bd. VI, S. 874) mit Chlorzink auf 200—280° entsteht 2.5-Di-p-toluidino-1-methyl-benzol (Syst. No. 1778) (GREEN, *B.* **26**, 2781). Beim Schmelzen von p-Toluidin

---

[1]) Vgl. die Anm. auf S. 73.

und salzsaurem p-Toluidin mit 2.2′-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan] (Bd. VI, S. 1053) entsteht vorwiegend das Methylbenzoacridin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3091) neben dessen Dihydrid und neben β-Naphthol (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 907; ULL., D.R.P. 119573; *Frdl.* **6**, 464; *C.* **1901** I, 978). Durch Erhitzen von p-Toluidin mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von p-Nitro-toluol (SKRAUP, *M.* **2**, 158) oder von Arsensäure (BARROW, MC COLLUM, *Am. Soc.* **26**, 701) erhält man 6-Methylchinolin (Syst. No. 3079). Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phloroglucin mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin im Druckrohr auf 140—150° erhält man 3.5-Di-p-toluidinophenol (Syst. No. 1854) (MINUNNI, *G.* **20**, 330). Bei 8-stdg. Erhitzen von 5 Teilen p-Toluidin mit 1 Teil Phloroglucin und 5 Teilen $CaCl_2$ auf 200—210° bildet sich 1.3.5-Tri-p-toluidinobenzol (Syst. No. 1800) (M., *G.* **20**, 322).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, von Oxy-oxo-Verbindungen und von ihren Derivaten. Läßt man Formaldehyd in verdünnter wäßrig-alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge p-Toluidin stehen, so erhält man niedrigerschmelzendes Anhydroformaldehyd-p-toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{smallmatrix}{>}CH_2$ (F: 136°) (Syst. No. 3796) und ein höherschmelzendes Stereoisomeres(?) (F: 225—227°) (Syst. No. 3796) (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* **19**, 3302; vgl. BISCHOFF, *B.* **31**, 3253[1])). Läßt man 2 Mol.-Gew. p-Toluidin, gelöst in verd. Alkohol, und 1 Mol.-Gew. 42%ige Formaldehydlösung aufeinander einwirken, so erhält man als Hauptprodukt Methylen-di-p-toluidin (S. 908), daneben wechselnde Mengen des niedrigerschmelzenden Anhydroformaldehyd-p-toluidins (EIBNER, *A.* **302**, 349). In guter Ausbeute bildet sich Methylen-di-p-toluidin, wenn man zu einer Mischung von 214 Teilen p-Toluidin, 50 Teilen Alkohol und 30—50 Teilen Ätzkali bei 100° 77 Teile einer 39%igen Formaldehydlösung fließen läßt und dann noch einige Zeit erwärmt (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1808). Bei der Einw. von Formaldehyd oder Methylal auf eine Lösung von p-Toluidin in konz. Salzsäure entsteht eine Verbindung (S. 901), der GOECKE (*Z. El. Ch.* **9**, 470) die Formel $C_{16}H_{18}N_2$, TROEGER (*J. pr.* [2] **36**, 227), LEPETIT, MAFFEI, MAIMERI (*G.* **57** [1927], 870) und MAFFEI (Privatmitteilung) die Formel $C_{17}H_{18}N_2$ zuschreiben[2]). Nach E. ERDMANN (D. R. P. 122474; *C.* **1901** II, 447; *Frdl.* **6**, 82) gibt die wäßrige Lösung des salzsauren p-Toluidins mit Formaldehyd eine stark gelb gefärbte Lösung, aus der durch Sodalösung eine amorphe Base vom Schmelzpunkt 65—70° und der Zusammensetzung der Anhydroformaldehydverbindung ausgefällt wird. Über Formaldehydderivate des p-Toluidins vgl. ferner ORLOW, Ж. **37**, 1260; *C.* **1906** I, 1415. Über die Einwirkung von Methylen-di-p-toluidin auf p-Toluidin s. S. 894. Erwärmt man eine Lösung von p-Toluidin (1 Mol.-Gew.) in wäßriger schwefliger Säure (5% SO_2 enthaltend) (1 Mol.-Gew.) mit 33%iger Formaldehydlösung 1 Mol.-Gew.) mehrere Stunden auf 70°, so bildet sich die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 1787) (GEIGY & Co., D. R. P. 148760; *C.* **1904** I, 555). Beim Versetzen von p-Toluidin mit einer Lösung der äquimolekularen Menge von Formaldehyd-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 578) in verd. Alkohol entsteht das Natriumsalz $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 908) (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2801). Bei der Einw. von Natriumchromat auf ein Gemisch von Formaldehyd, β-Naphthol und p-Toluidin in schwach saurem Medium erhält man 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-p-tolylimid (WALTER, D.R.P. 118567; *Frdl.* **6**, 131; *C.* **1901** I, 652). Durch Erhitzen eines Gemisches von p-Toluidin, Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) und β-Naphthol auf schließlich 200—250° entsteht Methylbenzoacridin (Syst. No. 3091) (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 908; ULL., D.R.P. 117472; *Frdl.* **6**, 462). Läßt man auf ein mit Chlorwasserstoff behandeltes Gemisch aus Paraformaldehyd und Aceton p-Toluidin bei Gegenwart von Chlorzink einwirken, so erhält man 4.6-Dimethyl-chinolin (Syst. No. 3080) (v. MILLER, *B.* **23**, 2264). Beim Erwärmen von p-Toluidin mit Acetaldehyd auf dem Wasserbade entsteht neben anderen Produkten das monomere Äthyliden-p-toluidin (S. 909) (H. SCHIFF, *A.* **140**, 94). Beim Hinzufügen von Acetaldehyd zu der äquimolekularen Menge p-Toluidin in der 10-fachen Menge Wasser entsteht dimeres Äthyliden-p-toluidin (α.γ-Di-p-toluidino-α-butylen, S. 978) (WORMSER, Dissertation [Basel 1895], S. 26; vgl. EIBNER, *A.* **319**, 75, 88). Durch Kondensation von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in alkalisch-wäßriger Lösung bildet sich Äthyliden-di-p-toluidin (S. 909) (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 619). p-Toluidin reagiert mit Paraldehyd und roher Salzsäure unter Bildung von 2.6-Dimethyl-chinolin

[1]) Für das niedrigerschmelzende Anhydroformaldehyd-p-toluidin, für welches BISCHOFF (*B.* **31**, 3253) die Molekulargröße $C_{24}H_{27}N_3$ fand, fanden INGOLD, BIGGOTT (*Soc.* **129** [1923], 2751) die Molekulargröße $C_{16}H_{18}N_2$.

[2]) Siehe auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienenen Arbeiten von LEPETIT, MAIMERI, *R. A. L.* [5] **26** I [1917], 558, 562; LEPETIT, MAFFEI, MAIMERI, *G.* **57** [1927], 869; MAFFEI, *G.* **56** [1928], 261.

(Syst. No. 3080) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 2470; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 24317; *Frdl.* **1**, 187; GASNA, *B.* **38**, 3699). Bringt man äther. Lösungen von je 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und Chloral unter Eiskühlung zusammen und läßt den Äther langsam verdunsten, so erhält man [β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-p-toluidin (S. 909), das beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure, beim Überschmelzen oder kurzem Erhitzen mit Wasser in [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-p-toluidin (S. 909) übergeht (EIB., *A.* **302**, 363; vgl. WALLACH, *A.* **173**, 278). [β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-p-toluidin läßt sich auch beim Zusammenschmelzen von p-Toluidin und Chloral auf dem Wasserbade erhalten (EIB., *A.* **302**, 364), [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-p-toluidin auch beim Eintragen von p-Toluidin in Chloral (WA., *A.* **173**, 278). Bleibt eine alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von p-Toluidin und Chloral einige Zeit in gelinder Wärme stehen, so bildet sich [β.β.β-Trichlor-α-äthoxy-äthyl]-p-toluidin (S. 909) neben [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-p-toluidin (WA., *A.* **173**, 280). Versetzt man eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Chloral in niedrig siedendem Ligroin mit einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und läßt die Lösung an der Luft verdunsten, so erhält man eine Verbindung von [β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-p-toluidin mit Chloralhydrat $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3 + CCl_3\cdot CH(OH)_2$ (S. 909) (RÜGHEIMER, *B.* **39**, 1664). p-Toluidin reagiert mit Hexachloraceton (Bd. I, S. 657) unter Bildung einer Verbindung $C_9H_8ONCl_3$ (S. 901) (CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 216; vgl. HELLER, *A.* **332**, 265). p-Toluidin liefert mit Methyl-α-chloräthyl-keton (Bd. I, S. 669) oder Methyl-α-bromäthyl-keton (Bd. I, S. 670) in der Hitze 2.3.5-Trimethyl-indol (Syst. No. 3072) (RICHARD, *C. r.* **145**, 131). Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von p-Toluidin in Äther mit der äquimolekularen Menge Isovaleraldehyd (Bd. I, S. 684) entsteht das dimere Isoamyliden-p-toluidin

$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC<{N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$$

(Syst. No. 3460) (v. MILLER, PLÖCHL, FRIEDLÄNDER, *B.* **25**, 2049; vgl. EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3662). p-Toluidin liefert mit α-Naphthol und Isovaleraldehyd bei kurzem Erwärmen das N-p-Tolyl-diisobutylnaphthometoxazindihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4197) (BETTI, *G.* **31** II, 213).

[Strukturformel: $C_{10}H_6$ mit $\overset{CH_2\cdot CH(CH_3)_2}{CH}$—$N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$—$CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$—O]

Bei der Einw. von Knallquecksilber (Bd. I, S. 722) auf p-Toluidin bilden sich N.N′-Di-p-tolyl-guanidin (S. 943) und p-Tolyl-harnstoff (S. 940) (STEINER, *B.* **6**, 519).

p-Toluidin kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd bei 100° zu Benzal-p-toluidin (S. 910) (MAZZARA, *G.* **10**, 370; H. SCHIFF, *A.* **140**, 96; vgl. auch HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 825). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und konz. Salzsäure (C. ULLMANN, *J. pr.* [2] **36**, 263) oder von äquimolekularen Mengen Benzaldehyd, p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 110—120° (C. ULL., *J. pr.* [2] **36**, 255) entsteht 6.6′-Diamino-3.3′-dimethyl-triphenylmethan (Syst. No. 1791); im letzteren Falle wurde daneben ein Öl gebildet, das durch Kochen mit Natronlauge und Destillation des Reaktionsproduktes eine Verbindung $C_{21}H_{19}N_2$ (S. 901) lieferte (C. ULL., *J. pr.* [2] **36**, 267). Erhitzt man p-Toluidin und sein Hydrochlorid mit Benzaldehyd auf 200—220°, so erhält man 2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 3091) und 2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3092) (F. ULL., *B.* **36**, 1020). Beim Vermischen der kalt gesättigten alkoh. Lösungen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) entstehen Phenacyl-p-toluidin (Syst. No. 1873) und Diphenacyl-p-toluidin (Syst. No. 1873) (LELLMANN, DONNER, *B.* **23**, 167, 168; vgl. BISCHLER, *B.* **25**, 2866). Beim Erhitzen von p-Toluidin, Benzophenon und $ZnCl_2$ auf 160—180° entsteht Benzophenon-p-tolylimid (S. 911) (REDDELIEN, *B.* **42**, 4760). Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. ms-Brom-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 436) in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin entsteht ms-p-Toluidino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) (BISCHLER, FIREMAN, *B.* **26**, 1338). Beim Erwärmen von 2,4 g p-Toluidin mit 1 g ω-[α-Chlor-benzyl]-acetophenon (Bd. VII, S. 444) auf dem Wasserbade entsteht β-p-Toluidino-β-phenyl-propiophenon (Syst. No. 1873) (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 964). p-Toluidin liefert mit Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in Äther Diphenylessigsäure-p-toluidid (S. 930) (STAUDINGER, *A.* **356**, 81). p-Toluidin reagiert mit Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) in alkoh. Lösung unter Bildung von β-p-Toluidino-β-phenyl-propiophenon (Syst. No. 1873) (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 349, 353).

Bei längerem Erwärmen von Glyoxal-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 760) mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in verd. Alkohol auf dem Wasserbade entsteht p-Toluidinoessigsäure-p-toluidid (S. 979) (HINSBERG, *B.* **21**, 112). Fügt man salzsaures p-Toluidin zu einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Nitromalondialdehyds (Bd. I, S. 766), so bildet sich Nitromalondialdehyd-mono-p-tolylimid (S. 911); bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in alkoh. Lösung entsteht Nitromalondialdehyd-bis-p-tolylimid (S. 911) (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 100, 101). Beim Erwärmen von Chinonoxim (p-Nitroso-phenol, Bd. VII, S. 622) mit essigsaurem p-Toluidin erhält man 2.5-Di-p-toluidino-chinon-bis-p-tolylimid (Syst. No. 1874) neben 4′-Oxy-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2112) (KIMICH, *B.* **8**, 1031). Beim Kochen von Toluchinon (Bd. VII, S. 645) mit p-Toluidin in alkoh. Lösung entsteht 3.6-Di-p-toluidino-

toluchinon (Syst. No. 1874) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 259). Beim Eintragen von Toluchinon-oxim-(4) (Bd. VII, S. 647) in ein auf 90° erwärmtes Gemisch von p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin wird 3.6-Di-p-toluidino-toluchinon-[p-tolylimid]-(4) (Syst. No. 1874) erhalten (O. FISCH., HEPP, *B.* **21**, 679). p-Toluidin setzt sich in alkoh. Lösung mit 3.6-Dichlor-thymochinon (Bd. VII, S. 666) zu 3.6-Dichlor-5-p-toluidino-2-isopropyl-benzochinon (Syst. No. 1874) um (BÖTERS, *B.* **35**, 1505); analog verläuft die Reaktion mit 3.6-Dibrom-thymochinon (Bd. VII, S. 668) (J. HOFFMANN, *B.* **34**, 1559). Das Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds (Bd. VII, S. 679) gibt mit der Lösung eines p-Toluidinsalzes in Wasser β-p-Tolylimino-propiophenon (S. 913) (CLAISEN, L. FISCHER, *B.* **20**, 2193). p-Toluidin reagiert mit ms-Benzal-acetylaceton (Bd. VII, S. 706) unter Bildung von ms-[α-p-Toluidino-benzyl]-acetylaceton (Syst. No. 1874) (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **65**, 1174). Durch kurzes Aufkochen eines Gemisches warmer konzentrierter alkoholischer Lösungen von 2 Teilen p-Toluidin und 1 Teil Naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 724) entsteht 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-[p-tolylimid]-(2) (Syst. No. 1874) (ELSBACH, *B.* **15**, 687; vgl. PLIMPTON, *Soc.* **37**, 638; ZINCKE, *B.* **12**, 1646); analog verläuft die Reaktion mit Naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 709) unter Bildung von 4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2) bezw. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) (S. 917) (ELS., *B.* **15**, 686). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 715) in Essigsäure entsteht 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) bezw. 4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-[p-tolylimid]-(2) (Syst. No. 1874) (FUCHS, *B.* **8**, 1025). Letztere Verbindung entsteht auch aus p-Toluidin und Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 713) oder Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) in Eisessiglösung (BRÖMME, *B.* **21**, 394). p-Toluidin reagiert mit 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) in alkoh. oder eisessigsaurer Lösung unter Bildung von 3-Chlor-2-p-toluidino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (PLAGEMANN, *B.* **15**, 487). Bei 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzil (Bd. VII, S. 747) und p-Toluidin auf 130° entstehen Benzil-mono-p-tolylimid (S. 914) und Benzil-bis-p-tolylimid (S. 914) (BANDROWSKI, *M.* **9**, 690). Erhitzt man Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) mit p-Toluidin und Borsäure, bis eine Probe in konz. Schwefelsäure sich fast farblos löst, so erhält man Anthrachinon-bis-p-tolylimid (S. 914) (BAYER & Co., D. R. P. 148079; *C.* **1904** I, 411). Beim Erhitzen der 10-fachen Menge p-Toluidin mit 1.4-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) (BAY. & Co., D. R. P. 125698; *Frdl.* **6**, 360; *C.* **1901** II, 1190) oder 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) (BAY. & Co., D. R. P. 126803; *Frdl.* **6**, 362; *C.* **1902** I, 86) wird 1.4-Bis-p-toluidino-anthrachinon (Chinizaringrün, Syst. No. 1874) erhalten. p-Toluidin liefert beim Erhitzen mit 1.5-Dinitro-anthrachinon zuerst 5-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon, dann 1.5-Bis-p-toluidino-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 126542; *Frdl.* **6**, 300; *C.* **1901** II, 1373; KAUFLER, *C.* **1909** I, 721). Beim Kochen von p-Toluidin mit 2-Phenyl-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 808) in Eisessig entsteht 1-p-Tolylimino-2-phenyl-indanon-(3) (S. 914) (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3141). Beim Erwärmen von $1^1/_4$ Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Bindon (Bd. VII, S. 876) in Eisessig entsteht ein blauer Farbstoff, das Bindon-mono-p-tolylimid

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$ (bezw. desmotrope Form) (S. 915) (LIEB., *B.* **30**, 3143; vgl. W. WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50** [1917], 189).

Salicylaldehyd reagiert mit p-Toluidin unter Bildung von Salicylal-p-toluidin (S. 915) (JAILLARD, *C. r.* **60**, 1098; *J.* **1865**, 428; *Z.* **1865**, 440; vgl. WEIL, *B.* **41**, 4147; D. R. P. 196239; *C.* **1908** I, 1504). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Benzoin (Bd. VIII, S. 167) im geschlossenen Rohr auf 200—210° (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 15) oder auch schon im offenen Gefäß auf 140° (LACHOWICZ, *M.* **14**, 288) wird ms-p-Toluidino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) erhalten (vgl. JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2639; *Soc.* **65**, 889). Erhitzt man Benzoin mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin 2—3 Stdn. auf den Siedepunkt des Gemisches, so entsteht 5-Methyl-2.3-diphenyl-indol (Syst. No. 3092) (JAPP, MUR., *Soc.* **65**, 896). 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) reagiert mit p-Toluidin in konzentriert-alkoholischer Lösung oder mit essigsaurem p-Toluidin in Eisessig in der Wärme unter Bildung von 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-[p-tolylimid]-(2) (Syst. No. 1874) (ELSBACH, *B.* **15**, 688). Erhitzt man Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit der 4—5-fachen Menge p-Toluidin und sehr wenig Salzsäure kurze Zeit auf 100°, so entsteht zunächst 1-Oxy-4-p-toluidino-oxanthranol, das sich sehr leicht zu 1-Oxy-4-p-toluidino-anthrachinon (Chinizarinblau; Syst. No. 1878) oxydiert (FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339). Erhitzt man Leukochinizarin mit überschüssigem p-Toluidin in Gegenwart von etwas Borsäure bei Luftabschluß auf Wasserbadtemperatur und gießt das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure, so erhält man 1.4-Di-p-toluidino-oxanthranol (Leukochinizaringrün; Syst. No. 1877) (BAY. & Co., D. R. P. 91152; *Frdl.* **4**, 318; FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339); erhitzt man bei Luftzutritt auf 130—140° (BAYER & Co., D. R. P. 91149; *Frdl.* **4**, 315) oder bei Zusatz von Chinizarin auf 110—130° (BAYER & Co., D. R. P. 91150; *Frdl.* **4**, 316), so erhält man 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (Chinizaringrün; Syst. No. 1874) (vgl. FRIED., SCHICK, *C.* **1904** II, 339). p-Toluidin liefert mit 1 Mol.-Gew. Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) in Gegenwart von salz-

saurem p-Toluidin bei 150° 1-Oxy-4-p-toluidino-anthrachinon, aus Chinizarin und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin wird in Gegenwart von Borsäure bei 130—140° 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon erhalten (BAY. & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 310; vgl. auch D. R. P. 86539; *Frdl.* **4**, 313). Beim Erhitzen von 10 Tln. p-Toluidin mit 1 Tl. Chinizarin in Gegenwart von 1 Tl. Zinnchlorür und 1 Tl. Borsäure in einer Kohlensäureatmosphäre auf 80—100° entsteht 1.4-Di-p-toluidino-oxanthranol (BAY. & Co., D. R. P. 92591; *Frdl.* **4**, 319). Chinizarindimethyläther (Bd. VIII, S. 452) liefert beim Kochen mit p-Toluidin 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 205881; *Frdl.* **9**, 716; *C.* **1909** I, 881). Bei der Einw. von 1 Tl. 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) auf 10 Tle. p-Toluidin bei Wasserbadtemperatur entsteht 1.4-Dioxy-5-p-toluidino-anthrachinon (Syst. No. 1879) (BAY. & Co., D. R. P. 116867; *Frdl.* **6**, 367; *C.* **1901** I, 153). Durch Erhitzen von p-Toluidin mit 4.8-Dinitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) entsteht 1.5-Dioxy-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon (Syst. No. 1879) (BAY. & Co., D. R. P. 89090; *Frdl.* **4**, 314). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit 4-Nitro-chrysazin-dimethyläther (Bd. VIII, S. 460) in Gegenwart von Zinnchlorür auf 60—90° wird 1-Methoxy-5-amino-8-p-toluidino-anthrachinon (Syst. No. 1878) erhalten (Höchster Farbw., D. R. P. 201905; *Frdl.* **9**, 722; *C.* **1909** II, 1308).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren, Oxy-carbonsäuren, Oxo-carbonsäuren und ihren Derivaten. Zur Toluididbildung aus p-Toluidin und Carbonsäuren vgl. BISCHOFF, *B.* **30**, 2475. Beim Kochen von p-Toluidin mit verd. Ameisensäure (TOBIAS, *B.* **15**, 2446) oder bei der Einw. von Formamid auf die äquimolekulare Menge p-Toluidin in Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 830) entsteht Form-p-toluidid (S. 919). Bei starkem Erwärmen von p-Toluidin mit Orthoameisensäureester entsteht N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (S. 919) (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 474). N.N'-Di-p-tolyl-formamidin erhält man auch aus p-Toluidin und salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) (DAINS, *B.* **35**, 2500). Durch Kochen von p-Toluidin mit Eisessig in äquimolekularem Verhältnis entsteht Acet-p-toluidid (S. 920) (RICHE, BÉRARD, *C. r.* **57**, 57; *A.* **129**, 80; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 74; vgl. auch STÄDELER, ARNDT, *J.* **1864**, 426). Einfluß der Halogenwasserstoffsäuren auf die Geschwindigkeit der Bildung von Acet-p-toluidid bei 182°: MENSCHUTKIN, *C.* **1906** I, 551; Ж. **39**, 285; *C.* **1906** II, 325. Aus äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Essigsäureanhydrid in Benzol wird quantitativ Acet-p-toluidid erhalten (KAUFMANN, *B.* **42**, 3481). p-Toluidin gibt bei 1-stdg. Kochen mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid 32,3% Acet-p-toluidid und 60% Diacetyl-p-toluidin (S. 923) (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 538). Erhitzt man salzsaures p-Toluidin mit Acetonitril im Druckrohr nicht über 170°, so bildet sich N-p-Tolyl-acetamidin (S. 921) (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1757; vgl. BERNTHSEN, *A.* **184**, 358), steigert man die Temperatur auf 230—240°, so entsteht N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin (S. 922) (BE., *A.* **194**, 364). Letzteres wird auch beim Behandeln von p-Toluidin mit Essigsäure und PCl_3 erhalten (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 415; *J. pr.* [1] **97**, 274; *C. r.* **62**, 733; *Proceed. Roy. Soc. London* **15**, 59). Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure auf 80—90° (ECKENROTH, DONNER, *B.* **22**, 3287) oder bei der Einw. von P_2O_5 auf chloressigsaures p-Toluidin (GROTHE, *Ar.* **238**, 588, 589) entsteht Chloressigsäure-p-toluidid (S. 921). Erhitzt man chloressigsaures p-Toluidin auf höhere Temperatur, so bildet sich 1.4-Di-p-tolyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (BISCHOFF, SUCHIN, *B.* **21**, 1260). Bei ca. 3-stdg. Kochen von 57,5 g p-Toluidin (2 Mol.-Gew.) und 25 g Chloressigsäure (1 Mol.-Gew.) in 800 ccm Wasser am Rückflußkühler wurde neben p-Toluidinoessigsäure (S. 958) ein bei 166—167° schmelzendes, unreines Produkt unbekannter Konstitution erhalten, das beim Erhitzen auf 230—250° 1.4-Di-p-tolyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) und 1.4-Di-p-tolyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) sowie etwas p-Tolylglycyl-p-tolylglycin-p-toluidid (S. 979) lieferte (BISCH., HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2284, 2287; vgl. B., H., *B.* **23**, 1998; vgl. dazu auch STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 484). Erhitzt man 3 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und entfernt durch Auskochen mit Wasser salzsaures p-Toluidin, so erhält man p-Toluidinoessigsäure-p-toluidid (S. 979) (P. J. MEYER, *B.* **9**, 1161). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester entsteht p-Toluidinoessigsäure-äthylester (S. 958) (P. J. MEY., *B.* **9**, 1160; BISCH., HAUS., *B.* **25**, 2280). Chloressigsäure-chlorid liefert mit p-Toluidin Chloressigsäure-p-toluidid (TOMMASI, *Bl.* [2] **19**, 400). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen p-Toluidin und Chloracetamid auf 100° (P. J. MEY., *B.* **8**, 1160) oder unter Zusatz von trocknem Natriumacetat auf 130° (BISCH., *B.* **30**, 2473) wird p-Toluidinoessigsäure-amid erhalten. Erhitzt man 10 g p-Toluidin mit 10 g Chloracetamid 1½ Stdn. auf 150°, so erhält man 4-p-Tolyl-2.6-dioxo-piperazin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}{>}NH$ (Syst. No. 3587), neben anderen Produkten (BISCH., *B.* **30**, 2472). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin entsteht zunächst 3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3427), das durch den Luftsauerstoff leicht zu 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) (Syst. No. 3221) oxydiert wird (DUISBERG,

$CH_3\cdot$[Benzolring]$-CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, $-NH-CO-$

B. **18**, 191; BAYER & Co., D. R. P. 27979; *Frdl.* **1**, 149; vgl. P. J. MEY., *B.* **16**, 2262; D. R. P. 25136; *Frdl.* **1**, 148). Beim Versetzen einer gekühlten alkoholischen Lösung von α.β-Dibrom-acrylsäure (Bd. II, S. 404) mit p-Toluidin entstehen zwei Verbindungen $C_{17}H_{17}N_2Br$ (?) (S. 901) und $C_{17}H_{17}ON_2Br$ (S. 901) (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3308, 3309). Erhitzt man p-Toluidin mit Crotonsäure (Bd. II, S. 408), so bildet sich Crotonsäure-p-toluidid (S. 925), bei Anwendung von überschüssigem p-Toluidin entsteht daneben β-p-Toluidino-buttersäure-p-toluidid (S. 980) (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 316, 318). Brompropiolsäure (Bd. II, S. 478) liefert mit p-Toluidin Malonsäure-di-p-toluidid (S. 933) und N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin (S. 922) (MAB., KR., *B.* **22**, 3307). p-Toluidin reagiert mit Benzoylchlorid unter Bildung von Benzoesäure-p-toluidid (S. 926) (JAILLARD, *C. r.* **60**, 1097; HÜBNER, KELBE, *A.* **208**, 310). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzonitrils und salzsauren p-Toluidins im Druckrohr auf 220—240° erhält man N-p-Tolyl-benzamidin (S. 926) und N.N'-Di-p-tolyl-benzamidin (S. 928) (BERNTHSEN, *A.* **184**, 355, 357). N-p-Tolyl-benzamidin wird auch erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Benzonitril in Gegenwart von 2 At.-Gew. Natrium in absol. Äther mehrere Tage kocht (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 126); bei Verwendung von Benzol statt Äther erhielt LOTTERMOSER mitunter eine Verbindung $C_{17}H_{14}N_2$ (S. 901). Bei 2-stdg. Erhitzen von 8 g p-Toluidin mit 2 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium, 1 g Kaliumcarbonat und 0,01 g Kupfer (ULLMANN, BADER, *A.* **355**, 325) oder beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von 2-chlor- oder 2-brom-benzoesaurem Kalium mit p-Toluidin in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen am Rückflußkühler (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *Frdl.* **7**, 122; *C.* **1903** II, 1097) entsteht N-p-Tolyl-anthranilsäure (Syst. No. 1894). Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin entstehen etwas Ameisensäure-p-toluidid (S. 919) und Oxalsäure-di-p-toluidid (S. 931) (HÜBNER, RUDOLPH, *A.* **209**, 371, 372; vgl. BAUER, *B.* **40**, 2660). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Oxalsäure-dimethylester und p-Toluidin bildet sich Oxalsäure-methylester-p-toluidid (LANDER, *Soc.* **85**, 995). Halborthooxalsäure-dimethylester-dichlorid (Bd. II, S. 542) reagiert in der Kälte mit p-Toluidin in Ätherlösung (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 12; vgl. LANDER, *Soc.* **85**, 985, 994) oder beim Schütteln in Gegenwart von Sodalösung (LAN., *Soc.* **65**, 992, 994) unter Bildung von Oxalsäure-methylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] (S. 932). Nimmt man die Reaktion mit Halborthooxalsäure-dimethylester-dichlorid in warmer Xylollösung vor, so werden hauptsächlich Oxalsäure-methylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] und Oxalsäure-methylester-p-toluidid (S. 930), neben kleinen Mengen Oxalsäure-[p-toluidid]-[N.N'-di-p-tolyl-amidin], N.N'-Di-p-tolyl-formamidin und N.N'-Di-p-tolyl-oxamid erhalten (LAN., *Soc.* **85**, 985, 995; vgl. ANSCH., STIE., *A.* **306**, 14). Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine alkoholische Lösung von p-Toluidin entsteht Oxalsäure-bis-p-tolyl-amidin (A. W. HOFMANN, *A.* **66**, 144; SELL, *A.* **126**, 165; BLADIN, *Bl.* [2] **41**, 126); daneben bildet sich 1.3-Di-p-tolyl-parabansäure-diimid-(4.5)-p-tolylimid-(2) $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\begin{matrix}N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C:NH\\ N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) (BLAD., *Bl.* [2] **41**, 127). p-Toluidin liefert mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure in Äther saures malonsaures p-Toluidin, das bei der Einw. von PCl_5 in Benzol Dichloressigsäure-p-toluidid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ (S. 921) und 2.3.4-Trichlor-6-methyl-chinolin (Syst. No. 3079) bildet (RÜGHEIMER, R. HOFFMANN, *B.* **18**, 2979). Bei 1-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen Malonsäure und p-Toluidin auf 105° erhält man Malonsäure-mono-p-toluidid (S. 933) (RÜG., R. HOFFM., *B.* **17**, 740; **16**, 2971). Malonsäure-diäthylester reagiert mit p-Toluidin unter Bildung von Malonsäure-äthylester-p-toluidid (S. 933) und Malonsäure-di-p-toluidid (S. 933) (WHITELEY, *Soc.* **83**, 36, 37). Durch Erhitzen von Chlor- oder Brom-malonsäure mit p-Toluidin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade entsteht p-Toluidinomalonsäure (S. 967) (BLANK, D. R. P. 95268; *Frdl.* **5**, 404). Beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von p-Toluidin und Bernsteinsäure entsteht N-p-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) (MICHAEL, *B.* **10**, 577; HÜBNER, *A.* **206**, 378; vgl. SELL, *A.* **126**, 163). Schmilzt man 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure zusammen, so erhält man N.N'-Di-p-tolyl-succinamid (BECHI, *B.* **12**, 323; HÜB., *A.* **209**, 380). Beim Kochen von p-Toluidin mit Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und Wasser entsteht N-p-Tolyl-succinimid (KOLLER, *B.* **37**, 1599). Vermischt man die Lösungen von p-Toluidin und Bernsteinsäureanhydrid in heißem Chloroform, so bildet sich Bernsteinsäure-mono-p-toluidid (S. 934) (AUWERS, HARGER, *A.* **262**, 188). Durch Destillation äquimolekularer Mengen p-Toluidin und Phthalsäure entsteht N-p-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) (MICHAEL, *B.* **10**, 579). Beim Mischen von Acetonlösungen äquimolekularer Mengen p-Toluidin und Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) entsteht Phthalsäure-mono-p-toluidid (S. 939) (ABATI, GALLO, *G.* **36** II, 820; *C.* **1907** I, 246).

Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) auf 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Äther wird p-Tolyl-urethan (S. 940) gebildet (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 656). Beim Einleiten von Phosgen (Bd. III, S. 13) in eine Chloroformlösung von p-Toluidin entsteht N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (S. 941) (MICHLER, *B.* **6**, 714). Dieser entsteht auch beim Erhitzen von p-Toluidin mit Urethan (Bd. III, S. 22) auf 190—200° (MANUELLI, RICCA-

ROSELLINI, *G.* **29** II, 133). Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf essigsaures (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 275), schwefelsaures (SELL, *A.* **126**, 157) oder salzsaures (COSACK, *B.* **12**, 1450) p-Toluidin in wäßr. Lösung entsteht p-Tolyl-harnstoff (S. 940). Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in geschmolzenes p-Toluidin entsteht N.N'-Di-p-tolyl-guanidin (S. 943) (WILSON, *A.* **77**, 218). Einw. von Bromcyan und Pyridin s. S. 895. Beim Kochen von salpetersaurem p-Toluidin mit Cyanamid (Bd. III, S. 74) in absolut-alkoholischer Lösung entsteht salpetersaures p-Tolyl-guanidin (S. 943) (KÄMPF, *B.* **37**, 1683). Perchlormethylmercaptan (Bd. III, S. 135) reagiert in äther. Lösung mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin unter Bildung von S-[Trichlormethyl]-N-p-tolyl-thiohydroxylamin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot S \cdot CCl_3$ [1]) (Syst. No. 1933) (RATHKE, *B.* **19**, 396). Beim Hinzufügen von Schwefel zu einem Gemisch von p-Toluidin und CS_2 erstarrt die Mischung alsbald unter Bildung von p-tolyl-dithiocarbamidsaurem p-Toluidin (S. 953), das beim Stehen allmählich in N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (S. 948) übergeht; letzterer wird quantitativ erhalten, wenn man p-Toluidin mit CS_2 und Alkohol in Gegenwart von Schwefel 1—2 Stdn. erhitzt (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246; vgl. SELL, *A.* **126**, 160). Durch Kochen äquimolekularer Mengen p-Toluidin und Glykolsäure (Bd. III, S. 228) entsteht Glykolsäure-p-toluidid (S. 980) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 63). Aus p-Toluidin und Milchsäurenitril (Acetaldehydcyanhydrin, Bd. III, S. 284) entsteht beim Erhitzen unter Zusatz von Wasser auf 100° α-p-Toluidino-propionsäure-nitril (S. 963) (TIEMANN, STEPHAN, *B.* **15**, 2037). Durch Hinzutropfen von PCl_3 zu einem Gemisch von Salicylsäure und p-Toluidin und vorsichtiges Erwärmen des Gemisches erhält man Salicylsäure-p-toluidid (S. 966) (WANSTRAT, *B.* **6**, 337). Beim Erhitzen des aus äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Äpfelsäure erhaltenen sauren äpfelsauren p-Toluidins auf 150° entstehen [l-Äpfelsäure]-di-p-toluidid (S. 967) und N-p-Tolyl-malimid $\begin{matrix} HO \cdot CH \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3240) (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 180; vgl. BISCHOFF, NASTVOGEL, STALNOW, *B.* **23**, 2045). Erhitzt man saures äpfelsaures p-Toluidin über 200°, so bildet sich in kleiner Menge Maleinsäure-di-p-toluidid (S. 937) (GIU., *G.* **23** I, 182; vgl. BISCH., WALDEN, *A.* **279**, 134). Beim Erhitzen von saurem weinsaurem p-Toluidin auf 160° (BISCH., NA., *B.* **23**, 2050) oder besser von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Weinsäure auf 180—185° (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1356) bildet sich [d-Weinsäure]-di-p-toluidid (S. 968). Vermischt man die heißen alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Citronensäure (Bd. III, S. 556) und erhitzt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle auf 160—170°, so erhält man N-p-Tolyl-citronensäure-imid $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CO \\ OC \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OH \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 3372), bei Anwendung von 1 Mol.-Gew. Citronensäure und 2 Mol.-Gew p-Toluidin entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 160—170° N-p-Tolyl-citronensäure-imid-p-toluidid (Syst. No. 3372); bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Citronensäure mit 3 Mol.-Gew. p-Toluidin auf 140—145° entsteht Citronensäure-tri-p-toluidid (S. 968) (GILL, *B.* **19**, 2352, 2353). 2 Mol.-Gew. p-Toluidin, gelöst in Chloroform, geben mit 1 Mol.-Gew. des Acetylderivats des Citronensäureanhydrids (Syst. No. 2625) des Citronensäure-di-p-toluidid vom Schmelzpunkt 189° (S. 968) (KLINGEMANN, *B.* **22**, 987). Schleimsaures p-Toluidin geht bei längerem Erwärmen im Luftbade in Schleimsäure-di-p-toluidid (S. 969) über (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 153); bei der trocknen Destillation des Salzes entstehen N-p-Tolyl-pyrrol (Syst. No. 3048) (LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 933; PICTET, LONG, *B.* **37**, 2795) und die Verbindungen $C_{18}H_{16}N_2$ (S. 901) (Kö.; LICHT., *B.* **14**, 933) und $C_{18}H_{22}O_2N_2$ (S. 901) (LICHT., *B.* **14**, 2094). N-p-Tolyl-pyrrol und die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ werden auch durch Destillation von — nicht näher beschriebenem — zuckersaurem p-Toluidin erhalten (ALTMANN, zit. bei LICHT., *B.* **14**, 933).

Die Einwirkung von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) auf p-Toluidin in ätherischer Lösung führt zu Brenztraubensäure-p-tolylimid (S. 969), α-p-Tolylimino-γ-p-toluidino-n-valeriansäure(?) (S. 980) und 2.6-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3259) (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 472; vgl. BÖTTINGER, *B.* **17**, 998; *A.* **265**, 256). p-Toluidin bildet mit der äquimolekularen Menge Brenztraubensäureäthylester α'-p-Tolylimino-α-p-toluidino-α-methyl-glutarsäure-diäthylester (S. 980) und N-p-Tolyl-β-p-tolylimino-α'-methyl-α-pyrrolidon-α'-carbonsäureäthylester $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C \text{———} CH_2 \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3367) (SI., *C. r.* **147**, 126; vgl. *A. ch.* [7] **9**, 493). Bei der Reaktion zwischen p-Toluidin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in warmer alkoholischer Lösung entsteht als Hauptprodukt 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265), als Nebenprodukt N-p-Tolyl-β-p-tolylimino-α'-phenyl-α-pyrrolidon $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C \langle \begin{matrix} CO \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst.

[1]) Diese schon von RATHKE angenommene Konstitution wird von JOHNSON, HEMINGWAY (*Am. Soc.* **38** [1916], 1860) bestätigt.

No. 3221); letztere Verbindung ist alleiniges Reaktionsprodukt, wenn man in äther. Lösung arbeitet (DOEBNER, GIESEKE, *A.* **242**, 295; vgl. v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 487; SIMON, *A. ch.* [8] **12**, 17; BORSCHE, *B.* **41**, 3886). Läßt man äquimolekulare Mengen p-Toluidin und Acetessigsäureäthylester einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man β-Tolylimino-buttersäure-äthylester bezw. β-p-Toluidino-crotonsäure-äthylester (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 525). Beim Erhitzen der Komponenten im Druckrohr auf 160° entsteht Acetessigsäure-p-toluidid (KNORR, *B.* **17**, 542; *A.* **245**, 365). Bei gelindem Erwärmen von 3 Tln. p-Toluidin mit 1 Tl. β-Brom-lävulinsäure (Bd. III, S. 676) entsteht 2.3.5-Trimethylindol (Syst. No. 3072) (WOLFF, *B.* **21**, 3361). Läßt man 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Perchlor-β-acetyl-acrylsäure-chlorid (Bd. III, S. 733), gelöst in Eisessig, etwa eine Stunde stehen, so bildet sich [Perchlor-β-acetyl-acrylsäure]-p-toluidid (S. 970); erhitzt man aber Perchlor-β-acetyl-acrylsäure-chlorid in Eisessiglösung mit überschüssigem p-Toluidin mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{23}O_3N_3$ (S. 902) neben geringen Mengen einer bei 152° schmelzenden gelbgefärbten Verbindung (ZINCKE, v. LOHR, *B.* **25**, 2231, 2233). Aus p-Toluidin, Phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 682) und Benzaldehyd entsteht beim Erhitzen in Alkohol 1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin (Syst. No. 3225) (BOR., *B.* **42**, 4078). p-Toluidin liefert mit Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester (Bd. X, S. 687) ein Kondensationsprodukt, das beim Erhitzen auf 280° in 4-Oxy-6-methyl-3-phenylchinolin (Syst. No. 3118) übergeht (BÖRNER, Dissertation [Würzburg 1899], S. 38; *C.* **1900** I, 122). Bei 2-stdg. Kochen einer Lösung von p-Toluidin und Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester (Bd. X, S. 832) in Eisessig entsteht 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3265) (PAAL, BHAIKOW, *B.* **22**, 3087, 3089). Fügt man zu einer Lösung von 2 g p-Toluidin in 5 ccm absol. Alkohol bei Wasserbadwärme 2 g des Pyridinsalzes des Oxalessigsäureanhydrids (bezw. Oxymaleinsäureanhydrids; Syst. No. 2490), so bildet sich α-p-Tolylimino-propionsäure-p-toluidid (S. 969), das nach Zusatz von 10 ccm 5 n-Salzsäure unter Abspaltung eines Mols p-Toluidin in Brenztraubensäure-p-toluidid (S. 969) übergeht (WOHL, FREUND, *B.* **40**, 2307, 2308; vgl. WOHL, *B.* **40**, 2292). Trägt man 10 g des Pyridinsalzes unter Rühren in eine auf —15° gekühlte Lösung von 10 g p-Toluidin in 50 ccm absol. Alkohol ein und gießt die klare Flüssigkeit rasch in 80 ccm 5n-Salzsäure, so scheidet sich α-Oxy-maleinsäure-α-p-toluidid (S. 972) ab (WOHL, FREUND, *B.* **40**, 2306). p-Toluidin bildet beim Erwärmen mit Oxalessigester (Bd. III, S. 782) und Benzaldehyd 1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{array}{l}OC\text{———————}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 3367) (R. SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 603; SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 212; *A. ch.* [8] **12**, 57). Äquimolekulare Mengen p-Toluidin und Acetondicarbonsäurediäthylester (Bd. III, S. 791) setzen sich bei mehrtägigem Stehen zum β-p-Tolylimino-glutarsäure-diäthylester (S. 973) um (SCHROETER, STASSEN, *B.* **38**, 3189). Diacetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 840) liefert mit p-Toluidin 1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3276) (KNORR, *B.* **18**, 304). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Succinylobernsteinsäure-diäthylester (Bd. X, S. 894) entsteht N.N′-Di-p-tolyl-harnstoff (S. 941) (KNORR, *B.* **17**, 545; vgl. H. LIEBERMANN, *A.* **404** [1914], 286). Bei 2-stdg. Digerieren von 12 g p-Toluidin mit 5 g Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2′) (Bd. X, S. 915) auf dem Wasserbade wird 1-p-Tolyl-2.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-pyrrol (Syst. No. 3297) gebildet (BAUMANN, *B.* **20**, 1489).

Beispiele für die Einwirkung von Sulfonsäuren und ihren Derivaten. Benzolsulfochlorid reagiert mit p-Toluidin unter Bildung von Benzolsulfonsäure-p-toluidid (S. 981) (WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 427; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476). Bei kurzem Erwärmen von 3 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Äthan-α.β-bis-[sulfonsäure-chlorid] (Bd. IV, S. 11) in Benzol entsteht Äthylensulfonsäure-p-toluidid (S. 981) (AUTENRIETH, KOBURGER, *B.* **36**, 3629). Durch kurzes Erhitzen von 1-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) mit überschüssigem p-Toluidin zum Sieden erhält man N-p-Tolyl-naphthionsäure (Syst. No. 1923) (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3185). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 335) mit p-Toluidin und Wasser unter Druck auf 180° entsteht 1-p-Toluidino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (BAYER & Co., D. R. P. 175024; *Frdl.* **8**, 284; *C.* **1906** II, 1465). Über ein Kondensationsprodukt, das beim Erhitzen von p-Toluidin mit Anthrachinon-sulfonsäure-(2) auf 140—250° entsteht, vgl. BAY. & Co., D. R. P. 136872; *C.* **1902** II, 1438. Beim Erhitzen von p-Toluidin mit 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) entsteht 5-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; *Frdl.* **6**, 310; *C.* **1900** II, 464). Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (BAY. & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652). Erhitzt man p-Toluidin mit Chinizarin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 357) in Gegenwart von Borsäure auf 130°, so erhält man einen grünen Farbstoff, in dem die Sulfogruppe erhalten ist (Chinizaringrünsulfonsäure) (Syst. No. 1928) (BAY. & Co., D. R. P. 86539; *Frdl.* **4**, 313; vgl. BAY. & Co., D. R. P. 95625; *Frdl.* **5**, 295). Weitere Farbstoffe, in denen die Sulfogruppen erhalten bleiben, werden aus Purpurin-

sulfonsäure-(3), 1.4.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Chinalizarin-sulfonsäure-(3) gewonnen, wenn die Kondensation mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure bei nicht zu hohen Temperaturen (90—120°) stattfindet (BAY. & Co., D. R. P. 137078, 165860, 166433; *Frdl.* 7, 196; **6**, 262, 328; *C.* **1903** I, 113; **1906** I, 1125). Anthrarufin-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8) kondensiert sich mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei 150° zu einem grünblauen Farbstoff, in dem die Sulfogruppen in den α-Stellungen substituiert sind; analog verläuft die Kondensation mit Chrysazin-tetrasulfonsäure-(2.4.5.7) (BAY. & Co., D. R. P. 142154; *Frdl.* 7, 210; *C.* **1903** II, 83). Beim Kochen von p-Toluidin mit Nigrotinsäure (Bd. XI, S. 419) und Disulfitlösung erhält man viel 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 306) und geringe Mengen 7-p-Toluidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1926) (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 288).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxo-Verbindungen, Aminocarbonsäuren, sowie ihren Derivaten.

Beim Hinzufügen von Äthyldichloramin (Bd. IV, S. 127) zu einer Lösung von p-Toluidin in Ligroin unter Kühlung entsteht 4.4′-Dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2096) neben salzsaurem Äthylamin (PIERSON, HEUMANN, *B.* **16**, 1048). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 210—240° entsteht Phenyl-p-toluidin (S. 905) (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *A.* **140**, 347). Bildung von Pararosanilinsalzen durch Oxydation eines Gemisches von p-Toluidin mit Anilin sowie von Rosanilinsalzen durch Oxydation eines Gemisches von p-Toluidin, o-Toluidin und Anilin s. S. 101. p-Toluidin wird durch 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid (S. 623) in Chloroform in 3-Chlor-4-amino-toluol (S. 989) und 4.4′-Dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2096) übergeführt (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 465). Erhitzt man p-Toluidin und salzsaures p-Toluidin mit Methylen-di-p-toluidin (S. 908) 12 Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man 6.6′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1812, 1813); erhitzt man aber auf 200—220°, so geht das anfänglich gebildete 6.6′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan in 2.7-Dimethyl-acridin-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 3087) über, das sich während der Reaktion teilweise zu 2.7-Dimethyl-acridin (Syst. No. 3088) oxydiert (ULLMANN, *B.* **36**, 1018, 1019). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Dichloressigsäure-p-toluidid (S. 921) unter Luftzutritt entsteht 5-Methyl-isatin-[p-tolylimid]-(3) (Syst. No. 3221), unter Luftabschluß 3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3427) (HELLER, *A.* **332**, 248, 260).

$CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {}^{CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}_{NH} \rangle CO$

Beim Erhitzen von p-Toluidin mit p-Phenylendiamin (Syst. No. 1766) und Schwefel entsteht ein olivfärbender Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 208560; *C.* **1909** I, 1369). Setzt man zu einer gut gekühlten Lösung von p-Toluidin und 6-Amino-3.4′-dimethyl-diphenylamin (Syst. No. 1778) in Eisessig eine kalte Lösung von Chromsäure in Eisessig, so erhält man 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1874) (GREEN, *B.* **26**, 2774, 2780).

$CH_3 \cdot C_6H(NH_2)(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$

Erhitzt man 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLERS Hydrol; Syst. No. 1859) in Alkohol auf dem Wasserbade, so erhält man N-p-Tolyl-leukauramin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 1804) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 364). p-Toluidin kondensiert sich mit MICHLERS Hydrol in Gegenwart von Salzsäure von 22° Bé bei 12—15-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade zu 6-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan (Syst. No. 1808), dagegen bei Gegenwart von überschüssiger konz. Schwefelsäure bei 6—8-stdg. Erhitzen auf 50—60° oder mehrtägigem Stehenlassen in der Kälte zu 5-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan (Syst. No. 1808) (NOELTING, POLONOWSKY, *B.* **24**, 3127, 3130, 3133). 6-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan entsteht auch bei $^1/_2$-stdg. Kochen von p-Toluidin mit MICHLERS Hydrol in überschüssiger 50%iger Essigsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2782).

p-Toluidin liefert beim Kochen mit Phenacyl-anilin (Syst. No. 1873) oder Phenacyl-p-toluidin (Syst. No. 1873) 5-Methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) (BISCHLER, *B.* **25**, 2874, 2879). Erhitzt man p-Toluidin mit ms-Anilino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) bezw. ms-p-Toluidino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) an der Luft auf 180°, so erhält man Benzil-phenylimid-p-tolylimid (S. 914) bezw. Benzil-bis-p-tolylimid (S. 914) (LACHOWICZ, *M.* **14**. 287, 289; vgl. JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2639; *Soc.* **65**, 890). Erhitzt man aber 3 g salzsaures p-Toluidin mit 6 g ms-Anilino-desoxybenzoin auf ca. 165°, so werden 2.3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092) und 5-Methyl-2.3-diphenyl-indol (Syst. No. 3092) erhalten (LACH., *M.* **15**, 402; vgl. LACH., *M.* **14**, 285, 286; BISCHLER, FIREMAN, *B.* **26**, 1343). Aus äquimolekularen Mengen salzsaurem p-Toluidin und ms-p-Toluidino-desoxybenzoin bildet sich beim Erhitzen ausschließlich 5-Methyl-2.3-diphenyl-indol (LACH., *M.* **15**, 403; vgl. LACH., *M.* **14**, 288; BISCHLER, FIRE., *B.* **26**, 1343; JAPP, MUR., *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 891). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874) auf 100—130° bildet sich 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4)

(Syst. No. 1874) (GOES, *B.* **13**, 125; KRONFELD, B. **17**, 715). Beim Erhitzen von salzsaurem Aminoessigsäure-methyl- oder -äthylester (Bd. IV, S. 340) oder von salzsaurem Aminoessigsäureamid mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin auf 130—150° erhält man Aminoessigsäure-p-toluidid (S. 978) (MAJERT, D. R. P. 59874; *Frdl.* **3**, 918). Salzsaures Aminoacetonitril reagiert mit p-Toluidin in Alkohol unter Bildung von p-Toluidinoessigsäure-nitril (S. 958) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 142559; *C.* **1903** II, 81).

Beispiele für die Einwirkung von Azoverbindungen, Diazoverbindungen und Diazoamino-Verbindungen. Beim Erhitzen von p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin mit 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) auf 90—100° entsteht Di-p-toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid (Azotolin; Syst. No. 1874) (NOELTING, WITT, *B.* **17**, 82; vgl. O. FISCHER, HEPP, *A.* **292**, 252). p-Toluidin reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) bei Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von 4-Methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3005; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 60). p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) gibt mit salzsaurem p-Toluidin Sulfanilsäure und p-Toluoldiazoniumchlorid (GRIESS, *B.* **15**, 2190; SCHRAUBE, FRITSCH, B. **29**, 291), mit p-Toluidinbase 4-Methyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4'), mit p-Toluidin bei Gegenwart von Alkali Diazoaminobenzol-disulfonsäure-(4.4') und 4.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol (p-Diazoaminotoluol) (Syst. No. 2228) (SCHRAUBE, FRITSCH, B. **29**, 292). Beim Erwärmen von p-Toluidin mit p-Diazoaminotoluol unter Zusatz von trocknem salzsaurem p-Toluidin auf 65° entsteht 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) (NOE., WITT, B. **17**, 78; ZINCKE, LAWSON, *B.* **19**, 1453). Geschwindigkeit dieser Umlagerung: JUNGIUS, *C.* **1905** I, 1464; GOLDSCHMIDT, *A.* **351**, 123.

Beispiele für die Einwirkung heterocyclischer Verbindungen. Läßt man ein Gemisch äquimolekularer Mengen p-Toluidin und Äthylenoxyd (Syst. No. 2362) drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destilliert das Reaktionsprodukt, so erhält man [β-Oxy-äthyl]-p-toluidin (S. 907) und Bis-[β-oxy-äthyl]-p-toluidin (S. 908) neben 1.4-Di-p-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460) (DEMOLE, *A.* **173**, 129, 137). Beim Versetzen von p-Toluidin in verd. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) entsteht [γ-Chlor-β-oxy-propyl]-p-toluidin (S. 908), das beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin auf ca. 155° in β-Oxy-α.γ-di-p-toluidino-propan (S. 978) übergeht (P. COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **37**, 3034, 3035; vgl. DAINS, BREWSTER, BLAIR, THOMPSON, *Am. Soc.* **44** [1922], 2641). Beim Erhitzen von α'-Methyl-β.γ-dihydro-α-pyron $CH_2\langle\begin{matrix}CH:C\cdot CH_3\\CH_2\cdot CO\end{matrix}\rangle O$ (Syst. No. 2460) mit p-Toluidin auf 100° entsteht γ-Acetyl-buttersäure-p-toluidid (S. 970) (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 321). Mischt man äquimolekulare Mengen p-Toluidin und Furfurol (Syst. No. 2461), so bildet sich Furfurol-p-tolylimid $C_4H_3O\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 2461) (DE CHALMOT, *A.* **271**, 13). Beim Versetzen einer Lösung von p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin in Alkohol mit einer alkoh. Lösung von Furfurol entsteht das salzsaure Salz des 1.5-Bis-p-tolylimino-pentanons-(2) (bezw. eine desmotrope Form von diesem) (S. 914) (STENHOUSE, *A.* **156**, 203; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824; DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4123; KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 556). Einw. von Bernsteinsäureanhydrid s. S. 891, von Phthalsäureanhydrid s. S. 891, von Citronensäureanhydrid s. S. 892, Oxalessigsäureanhydrid s. S. 893.

p-Toluidin liefert mit Bromcyan und Pyridin das Hydrobromid des Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimids (S. 911) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 46; D. R. P. 155782; *Frdl.* **7**, 330; vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 20, 52; ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 340).

Biochemisches Verhalten.

p-Toluidin besitzt einen weinartigen, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **54**, 15). Es fällt Eiweißlösungen nicht (HAMMERBACHER, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **33**, 96; *C.* **1994**, 539). Giftwirkung: HAMMERBACHER; GIBBS, HARE, *Am.* **12**, 368.

Verwendung.

p-Toluidin findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen wie Parafuchsin (Syst. No. 1865) (*Schultz, Tab.* No. 511) und Fuchsin (Syst. No. 1866) (*Schultz, Tab.* No. 512), von Rhodaminen (vgl. *Schultz, Tab.* No. 580), von Primulin (*Schultz, Tab.* No. 616), von Safraninen (vgl. *Schultz, Tab.* No. 683, 686), von Indulinen (vgl. *Schultz, Tab.* No. 703, 705) und von Anthrachinonfarbstoffen wie Alizarinirisol (Syst. No. 1923) (*Schultz, Tab.* No. 852), Alizarinviridin (*Schultz, Tab.* No. 854), Alizarinreinblau (Syst. No. 1923) (*Schultz, Tab.* No. 855), Alizarincyaningrün (Syst. No. 1923) (*Schultz, Tab.* No. 865); zur Verwendung für die Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 853, 856 und die betreffende Patentliteratur bei FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation [Berlin].

Analytisches.

Farbreaktionen. p-Toluidin färbt in saurer Lösung Fichtenholz gelb (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **54**, 18). Mit Chlorkalk gibt p-Toluidin keine violette, sondern nur eine schwach rötliche Färbung (MUS., A. W. HOF.). Um Anilin im p-Toluidin zu erkennen, löst man die Base in Äther, gibt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und dann tropfenweise Chlorkalklösung; beim Umschütteln färbt sich der Äther blau, sobald Anilin vorhanden ist (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] **26**, 241). Farbreaktion mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1421. Die Lösung des p-Toluidins in Schwefelsäure ($H_2SO_4 + H_2O$) färbt sich auf Zusatz von CrO_3, gelöst in $H_2SO_4 + H_2O$, nur gelblich (ROS., *Bl.* [2] **10**, 200). Gießt man aber zur Lösung des p-Toluidins in $H_2SO_4 + H_2O$ einen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine blaue Färbung, die nach einer Minute in Violett, Rot und zuletzt in Braun übergeht; enthält das p-Toluidin Anilin oder o-Toluidin, so entsteht keine blaue, sondern eine blutrote Färbung (ROS., *Bl.* [2] **10**, 201; [4] **26**, 235). Eine schwach salzsaure Lösung von p-Toluidin wird mit $FeCl_3$ zuerst hellgelb, nach einigem Stehen rosenrot, nach dem Kochen und sofortigen Abkühlen bordeauxrot gefärbt (BIEHRINGER, BUSCH, *Ch. Z.* **26**, 1128).

Quantitative Bestimmung des p-Toluidins. Man löst 0,2 g der Base in 80 ccm Äther und fügt eine äther. Oxalsäurelösung (1,062 g wasserfreie Oxalsäure in 250 ccm Äther) hinzu, solange noch ein Niederschlag entsteht; 1 ccm der Oxalsäurelösung entspricht 5 mg p-Toluidin (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] **26**, 249). Bequemer ist es, überschüssige Oxalsäurelösung zuzusetzen, zu filtrieren, das Filtrat zu verdunsten und den Rückstand nach dem Lösen in wenig Wasser mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge zu titrieren (LORENZ, *A.* **172**, 190).

Prüfung und Analyse des käuflichen p-Toluidins: RAABE, *Fr.* **30**, 720.

Bestimmung von Wasser im p-Toluidin: DOBRINER, SCHRANZ, *Fr.* **34**, 740.

Bestimmung von p-Toluidin neben Anilin und o-Toluidin s. S. 781.

Additionelle Verbindungen des p-Toluidins.

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{13}H_{12}O_6N_4 = C_7H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln; zersetzt sich beim Erhitzen (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) $C_{14}H_{14}O_6N_4 = C_7H_9N + C_7H_5O_6N_3$. Rote Nadeln (aus Benzol). F: 69—70°. An der Luft zersetzlich (SCHULTZ, *B.* **42**, 2635). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 360) $C_{15}H_{16}O_6N_4 = C_7H_9N + C_8H_7O_6N_3$. Blutrote Nadeln (aus Alkohol); F: 25° (SCHULTZ, *B.* **42**, 2635). — Verbindung mit N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin (S. 384) $C_{20}H_{23}N_5 = C_7H_9N + C_{13}H_{14}N_4$. Nädelchen. Erweicht bei 104° und schmilzt bei 108° (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1064). — Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin (S. 677) $C_{23}H_{29}N_5 = C_7H_9N + 2C_8H_{10}ON_2$. Stahlblaue Krystalle (aus Aceton) (SCHRAUBE, *B.* **8**, 618; vgl. auch KREMANN, *M.* **25**, 1314).

N-Metallderivate des p-Toluidins.

Natrium-p-toluidid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NHNa$. *B.* Aus p-Toluidin und Natriumamid TITHERLEY, *Soc.* **71**, 465). Amorph.

Calcium-di-p-toluidid, Calcium-p-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2Ca$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin und Calcium in einer Wasserstoffatmosphäre unter Druck auf 260° (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* **361**, 54). Weißes Pulver. Gibt bei der trocknen Destillation symm. N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff. Addiert CO_2 unter Bildung von p-tolyl-carbamidsaurem Calcium.

Salze des p-Toluidins mit anorganischen Säuren.

$C_7H_9N + HCl$. Nadeln (aus Eisessig + Äther) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 135); Schuppen, die sich an der Luft rasch gelb färben (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **54**, 21). Monoklin (sphenoidisch?) (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **55** II, 409; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 381). F: 236° (KRAFFT, *B.* **32**, 1601), 238—240° (BISCH., WAL., *A.* **279**, 135), 243°; Kp_{728}: 255,5°; Kp_{760}: 257,5° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). Sublimierbar (MUS., HOF.). 100 Tle. Wasser von 11° lösen 22,9 Tle. (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **10**, 199; *A. ch.* [4] **26**, 216); 100 Tle. 89%/₀iger Alkohol lösen bei 17° 25 Tle. Salz (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 73); unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol (BEI., KU.). — $C_7H_9N + HBr$. Blätter (STAEDEL, *B.* **16**, 28). — $C_7H_9N + HI$. Etwas hygroskopisch (STAEDEL, *B.* **16**, 28). — $2C_7H_9N + H_2SO_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Schuppen. 100 Tle. Wasser von 22° lösen 5,06 Tle.; 100 Tle. 89%iger Alkohol lösen bei 23° 1,3 Tle. Salz; unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff (BEI., KU., *A.* **156**, 73, 84), leicht löslich in Äther (MUS., A. W. HOF., *A.* **54**, 19). — $C_7H_9N + H_2SO_4$ (bei 70° getrocknet). Krystalle. Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in das Salz $2C_7H_9N + H_2SO_4$ über (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* **18**, 3311). — $C_7H_9N + H_2SO_4 + 1H_2O$. Nadeln, die sich an der Luft rosa färben; hygroskopisch; zersetzt sich bei 100° (HITZEL, *Bl.* [3] **11**, 1054). — $6C_7H_9N + 3H_2SO_4 + HI + 4I$ (im Vakuum getrocknet). Blätter.

An der Luft und am Licht veränderlich (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **14**, 386). — $2C_7H_9N + H_2S_2O_3$. Prismen (WAHL, *Bl.* [3] **27**, 1220). — Sulfamidsaures p-Toluidin $C_7H_9N + HO\cdot SO_2\cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol), Blätter (aus Wasser). F: 139° (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3163). — $C_7H_9N + HNO_3$. Spieße oder Tafeln (BEI., KU., *A.* **156**, 73). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **55** II, 419; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 382). 100 Tle. Wasser von 23,5° lösen 17,7 Tle., 100 Tle. 89%iger Alkohol lösen bei 20° 42 Tle. Salz; unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff (BEI., KU.). — $2C_7H_9N + H_3PO_4$. Blättchen (aus Wasser). Äußerst schwer löslich in Wasser (LEWY, B. **19**, 1717). Beständig gegen kochendes Wasser (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244; vgl. dagegen LEWY). Zerfällt beim Schütteln mit Äther in das Salz $C_7H_9N + H_3PO_4$ und freies p-Toluidin (RAI., SCHTAR.). — $C_7H_9N + H_3PO_4$. Blättchen (aus Phosphorsäure) oder Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (RAI., SCHTAR., *Ch. Z.* **25**, 243).

Salze des p-Toluidins mit organischen Verbindungen sauren Charakters, soweit sie in diesem Handbuch vor p-Toluidin abgehandelt sind.

Salz der Methylschwefelsäure (Bd. I, S. 283) $C_7H_9N + CH_3\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (ULLMANN, *A.* **327**, 109). — Salz der Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) $C_7H_9N + C_2H_3O_2Cl$. Nadeln. F: 97,5° (BISCHOFF, SUCHIN, *B.* **21**, 1259), 101—102° (BARALIS, *Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica* **2**, 302; *J.* **1884**, 698). 100 Tle. Äther von 18,8° lösen 1,726 Tle. Salz (DACCOMO, *Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica* **2**, 378; *J.* **1884**, 1385). Leicht löslich in Alkohol (BI., SUCH.; BA.) und Wasser (BA.). — Salz der Dichloressigsäure (Bd. II, S. 202) $C_7H_9N + C_2H_2O_2Cl_2$. Nadeln. F: 135—136° (DUISBERG, *B.* **18**, 194), 140—141° (BARALIS, *Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica* **2**, 302; *J.* **1884**, 698). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BA.). 100 Tle. Äther von 18,8° lösen 1,041 Tle. Salz (DACCOMO, *Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica* **2**, 378; *J.* **1884**, 1385). Zersetzt sich beim Erhitzen unter tiefroter Färbung (DU.; BA.). — Salz der Trichloressigsäure (Bd. II, S. 206) $C_7H_9N + C_2HO_2Cl_3$. Krystalle. F: 137° (BARALIS, *Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica* **2**, 302; *J.* **1884**, 698). 100 Tle. Äther von 18,8° lösen 0,520 Tle. Salz (DACCOMO, *Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica* **2**, 378; *J.* **1884**, 1385). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BA.). — Salz der Bromessigsäure (Bd. II, S. 213) $C_7H_9N + C_2H_3O_2Br$. Nadeln. Zersetzt sich an der Luft und beim Erhitzen vor dem Schmelzen; löslich in Alkohol und Wasser (BARALIS, *Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica* **2**, 302; *J.* **1884**, 698). — Salze der Oxalsäure (Bd. II, S. 502), Oxalate: $2C_7H_9N + C_2H_2O_4$. F: 183—184° (ANSELMINO, Ber. *Dtsch. Pharm. Ges.* **13**, 499; *C.* **1904** I, 505). — $C_7H_9N + C_2H_2O_4$. F: 178° (A., Ber. *Dtsch. Pharm. Ges.* **13**, 499; *C.* **1904** I, 505). — $C_7H_9N + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (BORNEMANN, *B.* **22**, 2710). Monoklin prismatisch (*Groth, Ch. Kr.* **4**, 383). 100 Tle. Wasser von 8,2° lösen 0,836 Tle. Salz (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **10**, 200), 100 Tle. Wasser von 14° lösen 0,87 Tle.; 100 Tle. 84%iger Alkohol lösen bei 22° 0,483 Tle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 74, 84). 1 Tl. Salz löst sich bei 15° in 125 Tln. Wasser und in 6660 Tln. alkoholfreiem Äther (RO., *Bl.* [2] **17**, 4; *A. ch.* [4] **26**, 223). Unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff (BEI., KU.). — Salz der Malonsäure (Bd. II, S. 566) $C_7H_9N + C_3H_4O_4$. F: 114° (ANSELMINO, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **13**, 499; *C.* **1904** I, 505). — Salz der Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) $C_7H_9N + C_4H_6O_4$. F: 123—124° (A., *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **13**, 499; *C.* **1904** I, 506). — Salz der Dibrommaleinsäure (Bd. II, S. 756) $2C_7H_9N + C_4H_2O_4Br_2$. Blättchen. Zersetzt sich bei 154° unter Bräunung (SALMONY, SIMONIS, B. **38**, 2591). — Salz der β.β.β-Trichlor-milchsäure (Bd. III, S. 286) $C_7H_9N + C_3H_3O_3Cl_3$. Prismen. F: 135°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Äther (BARALIS, *Rivista di Chimica Medica e Farmaceutica* **2**, 303; *J.* **1884**, 698). — Salz der Weinsäure (Bd. III, S. 481) $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 182° (Zers.) (MINGUIN, WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 981), 198° (Zers.) (BISCHOFF, NASTVOGEL, B. **23**, 2050), 200° (ANSELMINO, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **13**, 153; *C.* **1903** II, 566). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aceton, unlöslich in absol. Äther, Chloroform und Benzol (A.). — Salz der Citronensäure (Bd. III, S. 556) $C_7H_9N + C_6H_8O_7$. Krystalle (aus Alkohol). F: 177°; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und in Aceton, unlöslich in absol. Äther, Chloroform und Benzol (A., Ber. *Dtsch. Pharm. Ges.* **13**, 152; *C.* **1903** II, 566). — Salz der Schleimsäure (Bd. III, S. 581) $2C_7H_9N + C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; zersetzt sich leicht; verliert beim längeren Kochen einer wäßr. Lösung sowie beim Kochen mit Alkohol oder Äther p-Toluidin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 152). Verhalten bei längerem Erwärmen im Luftbade und bei der trocknen Destillation s. S. 892. — Salz der α.α-Diurethano-propionsäure (Bd. III, S. 614). Krystalle. Zersetzt sich bei 128° (SIMON, *C. r.* **142**, 892; *A. ch.* [8] **9**, 486). — Salz des Isonitrosocyanessigsäureäthylesters (Bd. III, S. 775) $C_7H_9N + 2NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystallinisch. F: 93—94° (MULLER, *A. ch.* [7] **1**, 515).

Salz des Phenols, p-Toluidin-phenolat $C_7H_9N + C_6H_6O$. Nadeln oder Platten. Erstarrungspunkt: 28,5° bezw. 30° (PHILIP, *Soc.* **83**, 828); F: 31,1° (DYSON, *Soc.* **43**, 468), 29° (KREMANN, *M.* **27**, 98). Dissoziiert bei ca. 75° (BECK, EBBINGHAUS, *Ph. Ch.* **58**, 437). Spezifische Wärme: KR., v. HOFMANN, *M.* **27**, 116. — Salz des Glycerin-α.α'-diphenyläther-β-phosphits (Bd. VI, S. 149) $C_7H_9N + C_{15}H_{17}O_5P$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119—120° (BOYD, *Soc.* **83**, 1137). — Salze des 2.4.6-Trinitro-phenols (Bd. VI, S. 265), Pikrate: $2C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Intensiv gelbe Krystalle (SUIDA, *B.* **41**, 1913). — $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol) (SMOLKA, *M.* **6**, 923), schwach bräunlichgelbe Krystalle (SUIDA, *B.* **41**, 1912). Monoklin prismatisch (KEITH, *Z. Kr.* **19**, 296; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 383). F: 169° (Zers.) (SMOLKA, *M.* **6**, 923), 178° (Zers.); löslich in Benzol von 19,5° zu 0,05% (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1023). 1 Tl. Salz löst sich bei 18,5° in 185 Tln. Wasser und bei 18° in 4,29 Tln. 95%igem Alkohol (SMO.). — Salz des Glycerin-α.α'-di-o-tolyläther-β-phosphits (Bd. VI, S. 354) $C_7H_9N + C_{17}H_{21}O_5P$. Prismen (aus CS_2 + Petroläther). F: 49—50° (BOYD, *Soc.* **83**, 1138). — Salz des Glycerin-α.α'-di-m-tolyläther-β-phosphits (Bd. VI, S. 378) $C_7H_9N + C_{17}H_{21}O_5P$. Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 104—106° (BOYD, *Soc.* **83**, 1140). — Salz des Glycerin-α.α'-di-p-tolyläther-β-phosphits (Bd. VI, S. 395) $C_7H_9N + C_{17}H_{21}O_5P$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—145° (BOYD, *Soc.* **83**, 1141). — Salz des α-Naphthols (Bd. VI, S. 596) $C_7H_9N + C_{10}H_8O$. Nadeln. Erstarrungspunkt: 53,7° (PHILIP, *Soc.* **83**, 831). Dissoziiert bei ca. 135° (BECK, EBBINGHAUS, *Ph. Ch.* **58**, 437). — Salz des β-Naphthols (Bd. VI, S. 627) $C_7H_9N + C_{10}H_8O$. Krystallinisch. F: 80,8° (DYSON, *Soc.* **43**, 469). — Salze des Brenzcatechins (Bd. VI, S. 759): $2C_7H_9N + C_6H_6O_2$. Erstarrungspunkt: 41,4° (PHILIP, SMITH, *Soc.* **87**, 1741). — $C_7H_9N + C_6H_6O_2$. Erstarrungspunkt: 50,2° (PH., SMITH, *Soc.* **87**, 1741). — Salz der Brenzcatechin-O-essigsäure (Bd. VI, S. 777) $C_7H_9N + C_8H_8O_4$. Blättchen. F: 75° (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 359). — Salze des Resorcins (Bd. VI, S. 796): $2C_7H_9N + C_6H_6O_2$. Farblose Platten. Erstarrungspunkt: 16,5° (PHILIP, SMITH, *Soc.* **87**, 1747). — $C_7H_9N + C_6H_6O_2$. Hexagonale Krystalle. Erstarrungspunkt: 32° (korr.) (PHI., SMITH, *Soc.* **87**, 1747). — Salz des Hydrochinons (Bd. VI, S. 836) $2C_7H_9N + C_6H_6O_2$. Erstarrungspunkt: 97,65° (korr.) (PHI., SMITH, *Soc.* **87**, 1748). F: 95—98° (HEBEBRAND, B. **15**, 1974). — Salz des Chlorhydrochinons (Bd. VI, S. 849). Krystalle (aus Benzol). F: 90° (NIEMEYER, *A.* **228**, 327). — Salz des 2.5-Dichlor-hydrochinons (Bd. VI, S. 850). Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 114—115° (NIE., *A.* **228**, 328). — Salz des 2.6-Dichlor-hydrochinons (Bd. VI, S. 850). Krystalle (aus Benzol). F: 72—73° (NIE., *A.* **228**, 328). — Salz des Hydrotoluchinons (Bd. VI, S. 874). Blättchen. F: 90° (HEBEBRAND, B. **15**, 1974). — Salz des 3.6-Dibrom-5-oxy-2-isopropyl-benzochinons-(1.4) (Bd. VIII, S. 283) $C_7H_9N + C_9H_8O_3Br_2$. Ziegelrote Nadeln (aus Benzol); F: 150°; leicht löslich in Alkoholen (BÖTERS, B. **35**, 1504). — Salz des α-Bromcarmins (Bd. VIII, S. 297) $C_7H_9N + C_{10}H_4O_6Br_4$. Gelbe Nadeln; F: ca. 165° (Zers.) (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, B. **33**, 158 Anm.). — Salz des Lapachols (Bd. VIII, S. 326) $C_7H_9N + C_{15}H_{14}O_3$. Orangegelbe Tafeln. F: 129,5—130° (PATERNÒ, *G.* **12**, 352). — Salz des β-Bromcarmins (Bd. VIII, S. 414) $C_7H_9N + C_{11}H_5O_4Br_3$. Rote Nadeln; verliert bei 210° allmählich p-Toluidin (LIEB., HÖ., WIE., B. **33**, 157). — Salz der Benzoesäure (Bd. IX, S. 92), p-Toluidinbenzoat. Krystallinisch. F: 55—57°; wird durch Auflösen in Benzol zersetzt (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1018). — Salz der Benzenyldioxytetrazotsäure (Bd. IX, S. 331) $C_7H_9N + C_7H_6O_2N_4$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei 105°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzonitril, p-Kresol, Stickstoff und eine schwarze, teerartige Substanz (LOSSEN, GRONEBERG, *A.* **297**, 333). — Salze des inaktiven Zimtsäuredibromids (Bd. IX, S. 518): $C_7H_9N + C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 130°, (HIRSCH, B. **27**, 885). — $C_7H_9N + 2C_9H_8O_2Br_2$. F: 133° (HIRSCH, B. **27**, 885). — Salz der cis-Zimtsäure (Bd. IX, S. 591) $C_7H_9N + 2C_9H_8O_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 79—80° (LIEBERMANN, B. **24**, 1106). — Salz der Allo-2-nitro-α-phenyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 694). Nadeln. F: 105° (BAKUNIN, *G.* **27** II, 44). — Salz der Allo-3-nitro-α-phenyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 695) $C_7H_9N + C_{15}H_{11}O_4N$. Plättchen. F: 143—144° (BA., *G.* **27** II, 44). — Salz der Allo-4-nitro-α-phenyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 696) $C_7H_9N + C_{15}H_{11}O_4N$. Nadeln. F: 181—182° (BA., *G.* **27** II, 44). — Salz der d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745) $2C_7H_9N + C_{10}H_{16}O_4$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 172°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform; $[\alpha]_D^{15}$: +22,9° (in Chloroform; p = 5) (HILDITCH, *Soc.* **95**, 337, 340). — Salz der Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) $C_7H_9N + C_8H_6O_3$. Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 110°, erstarrt dann und schmilzt bei 140° unter Zersetzung; 1 l kaltes Wasser löst 33 g Salz; reichlicher löslich in kochendem Wasser; wird von Methylalkohol schon in der Kälte, von Benzol oder Chloroform erst bei längerem Kochen in α-p-Tolylimino-phenylessigsäure (S. 970) übergeführt (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 522). — Salz der Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) $C_7H_7N + C_6H_6O_2S$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Benzolsulfinsäureanhydrid (Bd. XI, S. 6) mit 4 Tln. p-Toluidin auf dem Wasserbade oder im Ölbade auf 130° (KNOEVENAGEL, POLACK, B. **41**, 3330). Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°;

leicht löslich in Wasser und Alkohol (Kn., Po.). — Salz der p-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 9) $C_7H_9N + C_7H_8O_2S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (unkorr.); leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (Hälssig, *J. pr.* [2] **56**, 217). — Salz der 8-Nitro-naphthalin-sulfinsäure-(1) (Bd. XI, S. 16) $C_7H_9N + C_{10}H_7O_4NS$. Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (Erdmann, Süvern, *A.* **275**, 306). — Salz der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72). Blättchen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser; gibt beim Kochen mit p-Toluidin das p-Toluidinsalz der 3-Nitro-4-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) (Borsche, Feise, *B.* **40**, 382). — Salz der p-Phenolsulfonsäure (Bd. XI, S. 241). Prismen (aus Wasser). F: 202°; 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 5,18 Tle. Salz (Lecco, *J.* **1874**, 747). — Salze der Benzoesäure-o-sulfonsäure (Bd. XI, S. 369): $2C_7H_9N + C_7H_6O_5S$. Nadeln. F: 197°; löslich in heißem Wasser (Remsen, Coates, *Am.* **17**, 313). — $C_7H_9N + C_7H_6O_5S + H_2O$. Nadeln (R., C.). Verliert das Krystallwasser bei 100—110° (Remsen, Coates, *Am.* **17**, 313). — Salz der 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419). Täfelchen (Bucherer, Seyde, *J. pr.* [2] **75**, 287). — Salz der Phenylsulfamidsäure (S. 578) $C_7H_9N + C_6H_7O_3NS$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. N-p-Tolyl-hydroxylamin (Syst. No. 1933) und 1 Mol.-Gew. Thionylanilin (S. 578) in Benzol (Michaelis, Petow, *B.* **31**, 988). Blättchen, die bei 236° unter Blaufärbung schmelzen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser unter Zersetzung. — Salz der o-Tolyl-sulfamidsäure (S. 831) $C_7H_9N + C_7H_9O_3NS$. F: 241° (Mi., Pe., *B.* **31**, 992). — Salz der m-Tolyl-sulfamidsäure (S. 869) $C_7H_9N + C_7H_9O_3NS$. F: 235—236° (Mi., Pe., *B.* **31**, 993).

Verbindungen des p-Toluidins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen.

$2C_7H_9N + 2HCl + CuCl_2$. Goldgelbe Krystalle (aus Salzsäure); leicht löslich in Wasser (Pomey, *C. r.* **104**, 300; *J.* **1887**, 903). — $2C_7H_9N + Cu(NO_3)_2$ (bei 110°). Gelblichgrüne Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (Lachowicz, *M.* **10**, 896). — Verbindung von p-Toluidin mit Cupriacetat $2C_7H_9N + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Grasgrüne Blättchen und Nädelchen; schwer löslich in Wasser (Ley, *B.* **42**, 368). — $4C_7H_9N + Ag_2SO_4 + 2H_2O$. Haarfeine Krystalle, denen absol. Alkohol alles p-Toluidin entzieht (Mixter, *Am.* **1**, 240). — $2C_7H_9N + AgNO_3$. Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 101°; wird von absol. Alkohol langsam zersetzt (Mixter, *Am.* **1**, 242). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; schwärzt sich am Licht (Tombeck, *A. ch.* [7] **21**, 407).

$2C_7H_9N + MgCl_2$. Farblose Krystalle, die sich allmählich gelb färben (Tom., *A. ch.* [7] **21**, 402). — $2C_7H_9N + MgSO_4$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, besser in Alkohol (Tom., *A. ch.* [7] **21**, 405). — Verbindung $C_{11}H_{19}ONBr_2Mg = C_7H_9N + MgBr_2 + (C_2H_5)_2O$. *B.* Aus einer Auflösung von 2 At.-Gew. Brom und 1 At.-Gew. Magnesium in Äther und p-Toluidin (Ahrens, Stapler, *B.* **38**, 3266). Weiß. Sintert bei 225° unter Schwarzfärbung. — $3C_7H_9N + 3HCl + ZnCl_2$. Krystalle. Triklin (?) (Base, *Am.* **20**, 656). — $2C_7H_9N + ZnCl_2 + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinischer Niederschlag (Lachowicz, Bandrowski, *M.* **9**, 513; vgl. Gräfinghoff, *J. pr.* [1] **95**, 229). — $2C_7H_9N + 2HCl + ZnCl_2$. Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser; luftbeständig (Base, *Am.* **20**, 656; vgl. Gräf., *J. pr.* [1] **95**, 229). — $2C_7H_9N + ZnBr_2$. Nadeln (aus Alkohol) (Leeds, *Am. Soc.* **3**, 149; *J.* **1882**, 503). Löslich in Alkohol, besonders in der Wärme, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, besser in heißem (Tom., *A. ch.* [7] **21**, 399). — $2C_7H_9N + 2HBr + ZnBr_2$. Blättchen oder Prismen. Wird durch Wasser zersetzt (Base, *Am.* **20**, 659; Tom., *A. ch.* [7] **21**, 437). — $2C_7H_9N + ZnI_2$. Nadeln (aus Alkohol) (Leeds, *Am. Soc.* **3**, 149; *J.* **1882**, 503). — Verbindung von p-Toluidin mit Zinkacetat $2C_7H_9N + Zn(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (Tom., *A. ch.* [7] **21**, 408). — $3C_7H_9N + 2ZnSO_4$. Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol (Lach., *M.* **10**, 895). — $2C_7H_9N + CdCl_2$. Nadeln (aus Alkohol) (Lach., *M.* **10**, 898; Tom., *A. ch.* [7] **21**, 400). — $2C_7H_9N + CdBr_2$ (Leeds, *Am. Soc.* **3**, 146; *J.* **1882**, 503). Nadeln. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol (Tom., *A. ch.* [7] **21**, 401). — $2C_7H_9N + CdI_2$. Nadeln (aus Alkohol) (Leeds, *Am. Soc.* **3**, 146; *J.* **1882**, 503). — $2C_7H_9N + 2HI + CdI_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (Tom., *A. ch.* [7] **21**, 437). — $2C_7H_9N + CdSO_4$. Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig in alkoholhaltigem Wasser; an der Luft veränderlich (Tom., *A. ch.* [7] **21**, 404). — $2C_7H_9N + Cd(NO_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol) (Leeds, *Am. Soc.* **3**, 146; *J.* **1882**, 503).

Verbindung $C_7H_9O_3N_2Hg = C_7H_9N + HgNO_3$ (?). Nadeln (Leeds, *Am. Soc.* **3**, 147). — Verbindung $C_{14}H_{18}N_2Cl_2Hg = 2C_7H_9N + HgCl_2$ (?). Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich in trocknem Zustand bei einer Temperatur über 70° (Klein, *B.* **11**, 744; vgl. Leeds, *Am. Soc.* **3**, 148). F: 123—125° (geringe Zersetzung) (Kl.). Löslich in Alkohol (L.). — Verbindung $C_{14}H_{18}N_2Br_2Hg = 2C_7H_9N + HgBr_2$ (?). Blätter. F: 120—121°; leicht löslich in Alkohol, Äther (Klein, *B.* **13**, 835). — Verbindung $C_{14}H_{18}N_2I_2Hg = 2C_7H_9N + HgI_2$ (?). F: 81° (Klein, *B.* **13**, 835). — Verbindung $C_{16}H_{18}N_4Hg = 2C_7H_9N + Hg(CN)_2$ (?). Krystalle

(LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 148; *J.* **1882**, 503). — Verbindung $C_7H_{10}NCl_3Hg = C_7H_9N + HCl + HgCl_2$ (?). Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (SWAN, *Am.* **20**, 626). — C-Quecksilberderivate des p-Toluidins s. Syst. No. 2345 und 2355.

$3C_7H_9N + 2SiF_4$. Sublimierbar; färbt sich beim Stehen gelb (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 173). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_2$. Krystalle (SLAGLE, *Am.* **20**, 644). — $C_7H_9N + HCl + SnCl_2 + {}^1/_2H_2O$. Hellgelbe Krystalle (SL., *Am.* **20**, 644). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_4 + H_2O$. Hellgelbe Krystalle (SL., *Am.* **20**, 645). Monoklin prismatisch (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 484; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 382).

$4C_7H_9N + 4HBr + SbBr_3$. Krystalle (HIGBEE, *Am.* **23**, 165). — $3C_7H_9N + 3HCl + SbCl_3 + H_2O$. Krystalle (HIG., *Am.* **23**, 158). — $3C_7H_9N + 3HBr + SbBr_3$. Krystalle (HIG., *Am.* **23**, 165). — $2C_7H_9N + 2HCl + SbCl_3 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (HIG., *Am.* **23**, 158). — $2C_7H_9N + 2HBr + SbBr_3$. Krystalle (HIG., *Am.* **23**, 165). — $2C_7H_9N + 2HBr + SbBr_3 + H_2O$ (HIG., *Am.* **23**, 165). — $C_7H_9N + HI + SbI_3$. Nadeln (HIG., *Am.* **23**, 172). — $7C_7H_9N + 7HCl + 3SbF_5$. Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 232° (REDENZ, *Ar.* **236**, 274). — $5C_7H_9N + 5HCl + 2SbF_5$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Beginnt bei 60°, sich zu zersetzen und ist bei 100—110° vollständig zersetzt (REDENZ, *Ar.* **236**, 273). — $3C_7H_9N + 3HCl + BiCl_3$. Etwas hygroskopische Krystalle (aus absol. Alkohol); sehr leicht löslich in absol. Alkohol (HAUSER, VANINO, *B.* **66**, 2271). — $C_7H_9N + HI + BiI_3$. Rote glänzende Blättchen (KRAUT, *A.* **210**, 324).

$C_7H_9N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2NH_3$. Rote Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Alkohol (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 362). — $2C_7H_9N + UO_2Cl_2$. Gelbgrüne Prismen (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 148; *J.* **1882**, 503).

$2C_7H_9N + MnCl_2$. Krystallinisches Pulver (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 148; *J.* **1882**, 503). — $2C_7H_9N + CoCl_2$. Blaue Nadeln (LIPPMANN, STRECKER, *B.* **12**, 81). — $3C_7H_9N + HNO_2 + Co(NO_2)_3 = [Co(NO_2)_4(C_7H_9N)_2]H \cdot C_7H_9N$. Bräunlichrote Prismen; schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (K. A. HOFMANN, *BUCHNER*, *B.* **41**, 3086). — $3C_7H_9N + 3HNO_2 + Co(NO_2)_3$. Orangegelbe Nadeln (CUNNINGHAM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1566). — $3C_7H_9N + 3HCN + Co(CN)_3 + 2H_2O$. Fast farblose Krystalle (WESELSKY, *B.* **2**, 592; *J.* **1869**, 314). — $2C_7H_9N + C_6H_5 \cdot NH_2 + 3HCN + Co(CN)_3 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle (WE., *B.* **2**, 595; *J.* **1869**, 315). — $2C_7H_9N + NiCl_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Grün (LIPPMANN, STRECKER, *B.* **12**, 81).

$2C_7H_9N + PdCl_2$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) (GUTBIER, *B.* **38**, 2110). — $2C_7H_9N + 2HCl + PdCl_2$. Hellbraune Nadeln (GUT., *B.* **38**, 2106). — $2C_7H_9N + PdBr_2$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol) (GUT., *B.* **38**, 2111). — $2C_7H_9N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Nadeln (GUT., *B.* **38**, 2107).

$2C_7H_9N + PtCl_2$. *B.* Entsteht direkt aus p-Toluidin und $PtCl_2$ (GORDON, *B.* **3**, 177) oder beim Erhitzen von p-Toluidin mit der Verbindung $P(O \cdot C_2H_5)_3 + 2PtCl_2$ (Bd. I, S. 331, Zeile 16 v. o., dort irrtümlich als $P(O \cdot C_2H_5)_3 + PtCl_2$ aufgeführt) auf dem Wasserbade, neben dem Salz $2C_7H_9N + PtCl_2 + P(O \cdot C_2H_5)_3$ (s. u.) (COCHIN, *C. r.* **86**, 1403; *Bl.* [2] **31**, 499; *J.* **1878**, 315). Gelbliche Krystalle (Co.). In siedendem Alkohol etwas löslich (Go.). — $2C_7H_9N + PtCl_2 + 2P(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus p-Toluidin und der Verbindung $[P(O \cdot CH_3)_3]_2 + PtCl_2$ (Bd. I, S. 285) (COCHIN, *C. r.* **86**, 1404; *J.* **1878**, 315). Krystallinisch. — $2C_7H_9N + PtCl_2 + P(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit der Verbindung $P(O \cdot C_2H_5)_3 + 2PtCl_2$ (Bd. I, S. 331, Zeile 16 v. o., dort irrtümlich als $P(O \cdot C_2H_5)_3 + PtCl_2$ aufgeführt) auf dem Wasserbade, neben der Verbindung $2C_7H_9N + PtCl_2$ (s. o.) (COCHIN, *C. r.* **86**, 1403; *Bl.* [2] **31**, 499; *J.* **1878**, 315). Krystallinisch. — $2C_7H_9N + PtCl_2 + 2P(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus p-Toluidin und der Verbindung $[P(O \cdot C_2H_5)_3]_2 + PtCl_2$ (Bd. I, S. 331) (COCHIN, *C. r.* **86**, 1404; *J.* **1878**, 315). Krystallinisch. — $2C_7H_9N + HNO_2 + Pt(NO_2)_2$. *B.* Entsteht neben p-Diazoaminotoluol, wenn man frisch bereitetes Silbernitrit mit Platinchlorür-Chlorkalium $[PtCl_4]K_2$ und Wasser schüttelt und das Reaktionsprodukt unter Eiskühlung mit p-Toluidin in verd. Alkohol behandelt (K. A. HOFMANN, BUCHNER, *B.* **42**, 3393). Blaßgelbliche Krystalle; zerfällt beim Erhitzen unter Funkensprühen und Entwicklung von nitrokresolartigen Produkten; nicht merklich löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $2C_7H_9N + 2HCN + Pt(CN)_2$ (bei 120°). Krystalle von schwach rosenroter Farbe (SCHOLZ, *M.* **1**, 905). Monoklin prismatisch (BREZINA, *M.* **1**, 905; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 381). — $C_7H_9N + Pt(OH)_2 + P(O \cdot C_2H_5)_3$ (bei 100°). *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_7H_9N + PtCl_2 + P(O \cdot C_2H_5)_3$ (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (SCHÜTZENBERGER, SAILLARD, *Bl.* [2] **18**, 112; SAILLARD, *Bl.* [2] **18**, 255). Farblose Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $C_7H_9N + PtCl_2 + P(O \cdot C_2H_5)_3$ (bei 100°). *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung der Verbindung $[P(O \cdot C_2H_5)_3]_2 + 2PtCl_2$ (Bd. I, S. 331, Z. 4 v. o., dort irrtümlich als $[P(O \cdot C_2H_5)_3]_2 + 2PtCl_2$ aufgeführt) mit überschüssigem p-Toluidin (SCHÜTZENBERGER, SAILLARD, *Bl.* [2] **18**, 111; SAILLARD, *Bl.* [2] **18**, 255). Farblose Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, Äther; löslich in Alkohol. — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystallflitter (MUSPRATT, A. W. HOFMANN, *A.* **54**, 22; A. W. HOF., *B.* **5**, 721).

Umwandlungsprodukte des p-Toluidins, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{15}H_{18}N_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Methylenchlorid im Einschlußrohr auf dem Wasserbade (GRÜNHAGEN, *A.* **256**, 286). — Amorph. F: ca. 156°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

Verbindung $C_{15}H_{18}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methylenjodid mit trocknem Kaliumcarbonat am Rückflußkühler auf 150° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 283). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol-Chloroform). F: 149—150°.

Verbindung $C_{16}H_{18}N_2$. *B.* Bildet sich zuweilen bei der Darstellung der Verbindung $C_{15}H_{18}N_2$ (F: ca. 156°) (GRÜNHAGEN, *A.* **256**, 296). — Radialfaserige Kügelchen (aus Alkohol). Erweicht bei 80° und schmilzt gegen 90°. Siedet unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser. Liefert mit salpetriger Säure eine Verbindung $C_{16}H_{17}ON_3$ (s. u.). — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HBr$. — $C_{16}H_{18}N_2 + H_2SO_4$. Undeutliche Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{16}H_{17}ON_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{16}H_{18}N_2$ (s. o.) in Alkohol mit Kaliumnitrit und Salzsäure. — Hellgelbes Krystallpulver (GRÜNHAGEN, *A.* **256**, 301). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{16}H_{17}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Verbindung $C_{16}H_{18}N_2$ (GOECKE, *Z. El. Ch.* **9**, 470) oder $C_{17}H_{18}N_2$ (TROEGER, *J. pr.* [2] **36**, 227; LEPETIT, MAFFEI, MAIMERI, *G.* **57** [1927], 870; MAFFEI, Privatmitteilung)[1]. *B.* Aus p-Toluidin und Methylal oder Formaldehyd bei Gegenwart von konz. Salzsäure (T.; G.). Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-toluol in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure und von Formaldehyd (LÖB, *Z. El. Ch.* **4**, 434; G.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134° (T.), 136° (G.). Leicht löslich in Äther und Benzol (T.). Bildet mit verd. Säuren Salze (T.).

Verbindung $C_9H_8ONCl_3$. (Die Konstitution dieser Verbindung ist unsicher; vgl. HELLER, *A.* **332**, 265.) *B.* Aus Hexachloraceton (Bd. I, S. 657) und p-Toluidin (CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 216). — Schmilzt bei 79—80° und verflüchtigt sich unter teilweiser Zersetzung bei 185°; 100 Tle. Alkohol lösen bei 14° 12,5 Tle. (CL.).

Verbindung $C_{21}H_{16}N_2$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen Benzaldehyd, p-Toluidin und salzsaures p-Toluidin ca. 8 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 110—120°, entfernt gebildetes 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan (Syst. No. 1791) durch Versetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure, kocht das dann verbleibende Öl mit Natronlauge und unterwirft es der trocknen Destillation; die mittleren Teile des Destillates werden aus Alkohol umkrystallisiert (C. ULLMANN, *J. pr.* [2] **36**, 255, 267). — Nadeln oder Prismen. F: 177—178°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, mäßig in Äther, leicht in Benzol. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. — $2C_{21}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (?) (bei 100°).

Verbindung $C_{17}H_{17}N_2Br$ (?). *B.* Neben einer Verbindung $C_{17}H_{17}ON_2Br$ (s. u.) beim Versetzen einer gekühlten alkoholischen Lösung von α.β-Dibrom-acrylsäure (Bd. II, S. 404) mit p-Toluidin (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3308). — Gelbe Nadeln. F: 165—166°. Fast unlöslich in Wasser und verd. Säuren, löslich in Natronlauge. — Reduziert Silbernitrat beim Erhitzen.

Verbindung $C_{17}H_{17}ON_2Br$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°; unlöslich in Natronlauge (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3309).

Verbindung $C_{17}H_{14}N_2$. *B.* Wurde mitunter erhalten bei mehrtägigem Kochen von 2 Mol.-Gew. Benzonitril mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und 2 At.-Gew. Natrium in Benzol (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 125). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 121—123°. Leicht löslich in Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin. — $2C_{17}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$. *B.* Neben N-p-Tolyl-pyrrol (Syst. No. 3048) bei der trocknen Destillation von schleimsaurem (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **6**, 154; LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 933) oder zuckersaurem (ALTMANN, zit. bei L., *B.* **14**, 933) p-Toluidin. — Aromatisch riechende Schuppen. F: 86°; leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol (K.). — Wird von rauchender Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (L., *B.* **14**, 934). Liefert mit Chromsäuregemisch in der Kälte eine krystallisierte, sublimierbare Verbindung $C_{18}H_{19}ON$(?) (L., *B.* **14**, 2093). Liefert mit Brom ein Substitutionsprodukt $C_{18}H_8N_2Br_{10}$ (s. u.) und daneben das bromwasserstoffsaure Salz einer Verbindung $C_{15}H_{24}N_2$ (?) (L., *B.* **14**, 935, 936).

Verbindung $C_{18}H_8N_2Br_{10}$. *B.* Man tröpfelt Brom in eine Benzollösung der Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ (s. o.) (LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 935). — Säulen. Zersetzt sich beim Schmelzen; unlöslich in verd. Alkohol; sehr beständig (L., *B.* **14**, 935). — Liefert bei längerem Kochen mit einer alkoh. Lösung von Ammoniumdisulfit eine krystallisierte, in Alkohol lösliche Verbindung $C_{18}H_8O_2N_2Br_6S_2$ (?) (L., *B.* **14**, 2093; vgl. L., *B.* **14**, 936).

Verbindung $C_{18}H_{22}O_2N_2$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der trocknen Destillation von schleimsaurem p-Toluidin (LICHTENSTEIN, *B.* **14**, 2094). — Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[1]) Zur Frage der Konstitution dieser Verbindung vgl. Anmerkung 2 auf S. 887.

Verbindung $C_{28}H_{23}O_3N_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Perchlor-β-acetylacrylsäure-chlorid (Bd. III, S. 733), gelöst in Eisessig, mit überschüssigem p-Toluidin auf dem Wasserbade, neben geringen Mengen einer bei 152° schmelzenden gelbgefärbten Verbindung (ZINCKE, v. LOHR, *B.* 25, 2233). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 196°.
Verbindung $C_{11}H_{19}ONBr_2Mg$ s. S. 899.

Funktionelle Derivate des p-Toluidins.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Methyl-p-toluidin $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Dimethyl-p-toluidin beim Durchleiten von Methylchlorid durch erhitztes p-Toluidin; man zieht das Produkt mit Äther aus, fällt durch Schwefelsäure das freie p-Toluidin, verdunstet den Äther und behandelt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, wobei Dimethyl-p-toluidin frei zurückbleibt und durch Destillation vom N-Methyl-[acet-p-toluidid] getrennt werden kann; letzteres verseift man durch Kochen mit konz. Salzsäure (THOMSEN, *B.* 10, 1582). Durch Mischen von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid, Zerlegen des entstandenen jodwasserstoffsauren Methyl-p-toluidins mit Natronlauge und Ausschütteln des unveränderten p-Toluidins mit Wasser (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 336). Man erhitzt 750 g p-Toluidin mit 400 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure einen Tag im Autoklaven auf 200—220°, behandelt das erhaltene Basengemisch in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit und reduziert das entstandene Methyl-p-tolyl-nitrosamin mit Zinn und Salzsäure (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 11, 2281). Bei der Einw. von 12,6 g Dimethylsulfat auf 21,4 g p-Toluidin in 30 ccm Äther, neben methylschwefelsaurem p-Toluidin (ULLMANN, *A.* 327, 108). Aus p-Toluidin und Diazomethan in Äther (v. PECHMANN, *B.* 28, 858). Man behandelt 13,5 g Form-p-toluidid, gelöst in wenig Alkohol, mit 15 g Methyljodid und einer konz. Lösung von 5,6 g Kaliumhydroxyd in Alkohol und verseift das entstandene N-Methyl-[form-p-toluidid] mit rauchender Salzsäure bei Wasserbadtemperatur (BAMBERGER, WULZ, *B.* 24, 2081). Durch Kochen des rohen Methyl-p-tolyl-cyanamids $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CN$, das bei Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-p-toluidin entsteht, mit 30%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* 41, 2109). — Flüssig. Kp_{715}: 207—209° (BA., W.); Kp: 206—207° (M., R., N.), 208° (TH.), 212° (v. BR., *B.* 41, 2109). — Gibt bei der Einw. von Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung Methyl-p-tolyl-nitrosamin (TH.). Liefert bei langer Behandlung mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und roher Salpetersäure) Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin (S. 1011) (STOERMER, HOFFMANN, *B.* 31, 2526, 2535). Liefert, in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure unterhalb 0° behandelt, 2-Nitro-4-methylamino-toluol (PINNOW, *B.* 28, 3040). Gibt in Eisessig mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol (S. 1010) (TH.). Reagiert mit Formaldehyd in neutraler oder schwach alkalischer Lösung sehr träge unter Bildung geringer Mengen von Methylen-bis-[methyl-p-toluidin] (v. BR., *B.* 41, 2154), in saurer Lösung unter Bildung von 6.6'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (v. BR., *B.* 41, 2154). Bei Einw. von Formaldehyd, Natriumdisulfit und KCN auf p-Toluidin entsteht [Methyl-p-toluidino]-essigsäurenitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ (S. 959) (v. BR., *B.* 41, 2109). — Hydrochlorid. F: 119,5° (BA., W.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (TH.).

Dimethyl-p-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Dimethyl-o-toluidin und anderen Verbindungen beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid im Druckrohr auf 220—230° (A. W. HOFMANN, *B.* 5, 707; *B.* 10, 1585 Anm. 1). Bei der Einw. von Methylchlorid auf erhitztes p-Toluidin, neben Methyl-p-toluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1582). Durch Behandlung von p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge und erneute Behandlung des rohen Methyl-p-toluidins mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTEDT, *A.* 224, 336; vgl. CLARKE, *Am.* 33, 497). Man erhitzt 750 g p-Toluidin mit 670 g Methylalkohol und 700 g Salzsäure 2 Tage im Autoklaven auf 200—220° (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 11, 2281). Bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* 18, 29). Durch 6-stdg. Erhitzen von p-Toluidin mit Dimethylsulfat in Benzol am Rückflußkühler (BIELECKI, KOLENIEW, *C.* 1908 II, 877). Bei der Destillation des Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyds (S. 903) (THOMSEN, *B.* 10, 1586; HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 337). Bei der Destillation des Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromids (v. BRAUN, *B.* 41, 2109). Bei der elektrolytischen Reduktion von 10 g 4-Nitrotoluol in 80 ccm Alkohol und 35 ccm rauchender Salzsäure bei Gegenwart von 35 ccm 40%iger Formaldehydlösung (4—4,5 Volt, 1,6 Ampere) (LÖB, *Z. El. Ch.* 4, 436), neben Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) (GOECKE, *Z. El. Ch.* 9, 470). — Flüssig. Kp_{760}: 211° bis 211,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 69, 1211); Kp: 210° (A. W. HOFMANN, *B.* 5, 711), 209,5°

(KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 623), 208° (THOMSEN, *B.* **10**, 1586), 206—208° (MONNET, REVERDIN, NOELTING), Kp: 201—203° (BIELECKI, KOLENIEW, *C.* **1606** II, 877). Dampfspannungskurve: KAHLBAUM. D: 0,938 (A. W. Ho., *B.* **5**, 711); D_4^4: 0,9502; D_{15}^{15}: 0,9424; D_{20}^{20}: 0,9393; D_{25}^{25}: 0,9364 (PERKIN, *Soc.* **66**, 1211); D_4^{20}: 0,937 (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 654); $D_4^{20,2}$: 0,9366; $n_\alpha^{20,2}$: 1,54061; $n_D^{20,2}$: 1,54686; $n_\gamma^{20,2}$: 1,57784 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218); n_α^{20}: 1,54106; n_D^{20}: 1,54706; n_γ^{20}: 1,58008 (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 646). Molekulardispersion: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 654. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 15°: $6,36 \times 10^{-9}$ (gemessen durch den colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2129, 2140). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **66**, 1245.

Dimethyl-p-toluidin liefert beim Erwärmen mit 3,2%iger H_2O_2-Lösung auf 60—70° (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 353) oder bei Einw. von fast neutraler Sulfomonopersäurelösung (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **36**, 4285) [Dimethyl-p-toluidin]-oxyd (s. u.). Gibt bei der Bromierung in Eisessig oder Chloroform 3-Brom-4-dimethylamino-toluol (FRIES, *A.* **346**, 205; v. BRAUN, *B.* **41**, 2112). Behandelt man Dimethyl-p-toluidin mit Salzsäure und Natriumnitrit, so entsteht, neben Methyl-p-tolyl-nitrosamin, hauptsächlich 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol (PINNOW, *B.* **26**, 3041). Letztere Verbindung wurde auch bei Behandlung von salzsaurem Dimethyl-p-toluidin mit Isoamylnitrit in wäßr. Lösung erhalten (PINNOW, *B.* **28**, 3041). Bei der Nitrierung von Dimethyl-p-toluidin sind je nach den Versuchsbedingungen und der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erhalten worden: 2-Nitro-4-dimethylamino-toluol (Höchster Farbw., D. R. P. 69188; *Frdl.* **3**, 398; MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **67**, 947), 2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol und 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol (PINNOW, *J. pr.* [2] **62**, 507), 2.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **67**, 947; vgl. Mo., CL., *Soc.* **97** [1910], 2646), 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 404; *B.* **29**, 1015; PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 359), 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol (PINNOW, MATCOVICH, *B.* **31**, 2518), 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 404; *B.* **26**, 1015; vgl. PINNOW, *B.* **30**, 842), 2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol (SOMMER, *J. pr.* [2] **67**, 520). Überführung des Dimethyl-p-toluidins in quartäres Ammoniumsalz durch Erhitzen mit Äthylbromid in Benzol: PINNOW, *B.* **34**, 1136. Zur Bildung des Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromids durch Erhitzen von Dimethyl-p-toluidin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Methylalkohol vgl. PINNOW, *B.* **34**, 1135, durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Dimethyl-p-toluidin mit Methylalkohol vgl. SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 253. Dimethyl-p-toluidin bildet keinen Farbstoff mit Benzotrichlorid (DOEBNER, *A.* **217**, 267). Dimethyl-p-toluidin gibt mit Jodacetonitril [Methyl-p-toluidino]-essigsäurenitril-jodmethylat (Dimethyl-cyanmethyl-p-tolyl-ammoniumjodid) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2136). Gibt mit Bromcyan Methyl-p-tolyl-cyanamid und Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromid (v. BR., *B.* **41**, 2108). Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Dimethyl-p-toluidin und Tetraalkyldiaminobenzhydrol: CASSELLA & Co., D. R. P. 149322; *C.* **1904** I, 770. — Wird Dimethyl-p-toluidin in den tierischen Organismus eingeführt, so geht es in 4-Dimethylamino-benzoesäure und 4-Methylamino-benzoesäure über, die in Form gepaarter Glykuronsäuren in den Harn übergehen (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **7**, 434).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln. F: 124° (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_9H_{13}N + C_7H_5O_6N_3$. Blauschwarze Nadeln (N., S.). — Verbindung mit Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634) $C_9H_{13}N + C_6HO_2Cl_3$. Blaue Nadeln (JACKSON, CLARKE, *Am.* **34**, 456). — Verbindung mit Chloranil (Bd. VII, S. 636) $C_9H_{13}N + C_6O_2Cl_4$. Blaue Krystalle, die beim Stehen an der Luft in ein grünes Wachs übergehen. F: 114°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton (J., C., *Am.* **34**, 455). — Verbindung mit Bromanil (Bd. VII, S. 642) $C_9H_{13}N + C_6O_2Br_4$. Hellblaue Krystalle. F: 109°. Fast unlöslich in Alkohol, wird aber durch Alkohol zersetzt (J., C., *Am.* **34**, 456). — Verbindung mit 3.5.6-Trichlor-2-methyl-chinon-(1.4) (Bd. VII, S. 651) $C_9H_{13}N + C_7H_3O_2Cl_3$. Dunkelblaue Nadeln. F: 74—76°. Wird durch die meisten Lösungsmitteln sofort entfärbt (J., C., *Am.* **34**, 456).

Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 130°; schwer löslich in Alkohol und Äther (v. BRAUN, *B.* **41**, 2113). — $2C_9H_{13}N + 4HCN + Fe(CN)_2 + H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* **12**, 1826). — $2C_9H_{13}N + 3HCN + Fe(CN)_3 + 2^1/_2 H_2O$ (W., R.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 707).

[Dimethyl-p-toluidin]-oxyd $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2O$. *B.* Durch Einw. von H_2O_2 auf Dimethyl-p-toluidin bei 60—70° (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 353). Durch Einw. von fast neutraler Sulfomonopersäurelösung auf Dimethyl-p-toluidin (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **39**, 4285). — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. F: 106—107°; leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser (B., TSCH.).

Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus dem bromwasserstoffsauren p-Toluidin durch 8-stdg. Erhitzen mit 3,3 Mol.-Gew. Methylalkohol im Druckrohr auf 118—132° (SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 253).

Durch Erhitzen von rohem bromwasserstoffsaurem Dimethyl-p-toluidin mit 1,1 Mol.-Gew. Methylalkohol im Druckrohr auf 118—132° (SCHLIOM, *J. pr.* [2] **65**, 253) oder in etwas besserer Ausbeute durch 5—6-stdg. Erhitzen von 5 g Dimethyl-p-toluidin mit 3 ccm Methylalkohol und 4,6 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Druckrohr auf 140—150° (PINNOW, *B.* **34**, 1135). Bei Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-p-toluidin, neben Methyl-p-tolyl-cyanamid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2109). — Das Jodid bildet sich durch wiederholtes Behandeln von p-Toluidin mit Methyljodid (THOMSEN, *B.* **10**, 1586; vgl. HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* **224**, 336). Aus Dimethyl-p-toluidin mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid (H., Tö., A.) in Äther (WEDEKIND, *B.* **35**, 773). Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von [Methyl-p-toluidino]-essigsäuremethylester-jodmethylat auf 130—140° (W.). Beim Erhitzen von [Methyl-p-toluidino]-essigsäurenitril-jodmethylat, neben Jodacetonitril und [Methyl-p-toluidino]-essigsäurenitril (v. B., *B.* **41**, 2136).

Die Base erhält man aus dem Jodid mit Silberoxyd (THOMSEN, *B.* **10**, 1586) oder mit Bleihydroxyd (H., Tö., A.). Blätter. Gibt bei der Destillation Dimethyl-p-toluidin (TH.; H., Tö., A.).

Salze. Bromid $C_{10}H_{16}N \cdot Br$. Prismen. Hygroskopisch (v. B.). F: 219°; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (FRIES, *A.* **346**, 217), unlöslich in Äther (v. B.). Zerfällt bei der Destillation in Methylbromid und Dimethyl-p-toluidin (v. B.). — $C_{10}H_{16}N \cdot Br + 2Br$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromid und Brom (F., *A.* **346**, 218). Vierseitige schiefwinklige Tafeln. F: 113°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Chloroform. — $C_{10}H_{16}N \cdot Br + 4Br$. *B.* Aus dem Perbromid $C_{10}H_{16}N \cdot Br + 2Br$ und Brom (F., *A.* **346**, 218). Dunkelrote Krystalle. F: 45°. Geht an der Luft wieder in $C_{10}H_{16}N \cdot Br + 2Br$ über. — Jodid $C_{10}H_{16}N \cdot I$. Blätter (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (HEINTZE, *Z. Kr.* **11**, 88; *J.* **1885**, 911; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 389). Verflüchtigt sich bei 216—220° (W.), 220° (v. B.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{10}H_{16}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Schuppen. In Wasser zerfließlich (ULLMANN, *A.* **327**, 111). — $2C_{10}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$ (THOMSEN).

Äthyl-p-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und Äthyljodid (MORLEY, ABEL, *A.* **93**, 313). — Flüssig. Kp: 217°; $D^{15,5}$: 0,9391 (M., A.). — Liefert in Eisessig mit 2 At.-Gew. Brom 3-Brom-4-äthylamino-toluol, mit 4 At.-Gew. Brom 3.5-Dibrom-4-äthylamino-toluol (FRIES, *A.* **346**, 185). Läßt sich durch Behandlung erst mit C_2H_5I und Magnesium und darauf mit CO_2 in 6-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure überführen (Syst. No. 1905) (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* **42**, 4494). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (M., A.).

Methyl-äthyl-p-toluidin $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf Äthyl-p-toluidin (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **37**, 2716). — Kp: 218—220°. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 78°.

Diäthyl-p-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol auf 145—150° oder von jodwasserstoffsaurem p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Äthylalkohol auf 125° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 29; vgl. auch ST., D. R. P. 21241; *Frdl.* **1**, 21). Aus Äthyl-p-toluidin und Äthyljodid durch mehrtägiges Erhitzen im Druckrohr im Wasserbade (MORLEY, ABEL, *A.* **93**, 315). Bei 15—20-stdg. Erhitzen von Acet-p-toluidid mit überschüssigem Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 180° (RICHE, BÉRARD, *C. r.* **57**, 56; *A.* **128**, 80). — Flüssig. Kp: 227—228° (REINHARDT, STAEDEL, *B.* **16**, 31), 229° (M., A.), 230° (RI., B.). $D^{15,5}$: 0,9242 (M., A.). — Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Diäthyl-p-toluidin und Tetraalkyldiaminobenzhydrol: CASSELLA & Co., D. R. P. 149322; *C.* **1904** I, 770. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. F: 157° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **48**, 49). — $C_{11}H_{17}N + HBr$. Monoklin prismatisch (SÖFFING, *Z. Kr.* **8**, 622; *J.* **1884**, 463; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 389). — $C_{11}H_{17}N + HI$ (M., A.). — $C_{11}H_{17}N + HNO_3$. Monoklin prismatisch (Sö., *Z. Kr.* **9**, 621; *J.* **1884**, 463; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 391). — $C_{11}H_{17}N + HCl + HgCl_2 + {}^1/_2H_2O$. Triklin pinakoidal (Sö., *Z. Kr.* **8**, 624; *J.* **1884**, 463; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 390). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rhombisch bipyramidal (Sö., *Z. Kr.* **9**, 623; *J.* **1884**, 463; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 391).

Triäthyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-p-toluidin und Äthyljodid; durch Silberoxyd wird daraus die (nur in Lösung erhaltene) Base abgeschieden (MORLEY, ABEL, *A.* **93**, 317). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (M., A.).

Propyl-p-toluidin $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von p-Toluidin und Propyljodid 2 Tage im geschlossenen Rohr auf 160° (HORI, MORLEY, *Soc.* **59**, 35). Bei rascher Destillation von α-p-Toluidino-buttersäure (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2321). — Kümmelartig riechendes Öl (B., MI.). Kp_{761}: 235° (B., MI.); Kp: 230—233°; D^{20}: 0,9243; D^{35}: 0,9172; D^{51}: 0,9053; $D^{230-233}$: 0,7543 (H., Mo.). n_α: 1,5306; n_D: 1,5367; n_β: 1,5495 (H., Mo.). — Salze: H., Mo. $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 150—151°. — Neutrales Oxalat $2C_{10}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Krystalle. F: 116—117°. — Saures Oxalat $C_{10}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Schmilzt bei 172—173° unter Zersetzung. 100 Tle. 98,5%igen Alkohols lösen bei 21° 1,4 Tle. — $2C_{10}H_{15}N + H_4Fe(CN)_6$.

Isopropyl-p-toluidin $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von p-Toluidin und Isopropyljodid 2 Tage im geschlossenen Rohr auf 130° (HORI, MORLEY, *Soc.* **59**, 34). — Öl. Kp: 219—221°; D^{20}: 0,9226; D^{35}: 0,9129; D^{51}: 0,8988; $D^{219-221}$: 0,7466 (H., Mo.). n_α: 1,5277; n_D: 1,5322; n_β: 1,5473 (H., Mo.). — Salze: H., Mo. $C_{10}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171°. — Oxalat $2C_{10}H_{15}N + C_2H_2O_4$. F: 129—130°. Unlöslich in kaltem Wasser. 100 Tle. 98,5%igen Alkohols lösen bei 17° 4,76 Tle., bei 22° 5,76 Tle. — $2C_{10}H_{15}N + H_4Fe(CN)_6$.

Allyl-p-toluidin $C_{10}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Allyljodid auf Natrium-form-p-toluidid und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **37**, 2720). — Kp: 232—234°. — Hydrochlorid. F: 131—132°. — Saures Oxalat $C_{10}H_{13}N + C_2H_2O_4$. F: 150—151°.

Methyl-allyl-p-toluidin $C_{11}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Allylbromid auf Methyl-p-toluidin (W., O., *B.* **37**, 2719). — Kp: 230—232°. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbbraune Nadeln. F: 124°.

Äthyl-allyl-p-toluidin $C_{12}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Allylbromid auf Äthyl-p-toluidin (W., O., *B.* **37**, 2717). — Kp: 238°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 111°.

Methyl-äthyl-allyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Methyl-äthyl-p-toluidin und Allylbromid (W., O., *B.* **37**, 2718), das Jodid aus Methyl-äthyl-p-toluidin mit Allyljodid oder aus Äthyl-allyl-p-toluidin mit Methyljodid (W., O., *B.* **37**, 2716). — Die Spaltung in optische Isomere mit Hilfe von [d-Campher]-β-sulfonsäure gelang nicht (W., *Ph. Ch.* **45**, 239). — Salze. Bromid. $C_{13}H_{20}N \cdot Br$. Nadeln (aus Chloroform-Benzol). Monoklin (FOCK, *B.* **37**, 2718). Zersetzt sich bei 173—174° (W., O.). — Jodid $C_{13}H_{20}N \cdot I$. Krystalle (aus Chloroform) mit 1 Mol. $CHCl_3$ (W., O.). Rhombisch (FOCK). Zersetzt sich bei 140—142° (W., O.). — Nitrat $C_{13}H_{20}N \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Durch Zusatz von Silbernitrat zur alkoh. Lösung des Jodids (W., O.). Farblose Nadeln (aus Chloroform) mit 1 Mol. $CHCl_3$. F: 95—97°. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{23}H_{35}O_4NS = C_{13}H_{20}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Aus Methyl-äthyl-allyl-p-tolyl-ammoniumbromid und Silber-[d-campher]-β-sulfonat (Bd. XI, S. 315) in Aceton und Essigester auf dem Wasserbade (W., O.). Farblose, schwach hygroskopische Nadeln (aus siedendem Aceton). F: 160—161°.

Diallyl-p-toluidin $C_{13}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und 2 Mol.-Gew. Allyljodid in Gegenwart von Sodalösung am Rückflußkühler (MENSCHUTKIN, SSIMANOWSKI, Ж. **35**, 205; *C.* **1903** II, 28). — Kp: 252—257°. D^{19}: 0,9442.

Phenyl-p-toluidin, 4-Methyl-diphenylamin $C_{13}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von essigsaurem N.N'.N''-Tri-p-tolyl-rosanilin (Syst. No. 1866) (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 291). Aus p-Toluidin und salzsaurem Anilin bei 210—240° (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *A.* **140**, 347). Beim Erhitzen von 3 Tln. p-Toluidin mit 1 Tl. Brombenzol und 8 Tln. Natronkalk auf ca. 360—380° (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] **48**, 455, 458). Analog aus 4-Brom-toluol, Anilin und Natronkalk bei ca. 390° (M., P.). Beim Erhitzen von Phenol mit p-Toluidin und überschüssigem Zinkchlorid oder von p-Kresol mit Anilin und Zinkchlorid auf 260—300° oder durch Erhitzen eines Gemenges von p-Kresol, Anilin und $SbCl_3$ auf 260° im Druckrohr (BUCH, *B.* **17**, 2634; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2345). Durch langes Kochen von Acet-p-toluidid mit Brombenzol und Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Kupferjodür erhält man Essigsäure-[phenyl-p-toluidid]; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol (GOLDBERG, SISSOEFF, *B.* **40**, 4543). Aus N-p-Tolyl-anthranilsäure durch Erhitzen (ULLMANN, *A.* **355**, 325). — Krystalle. F: 87° (A. W. H.), 89° (U.). $Kp_{727,5}$: 317—318° (korr.) (GRAEBE, *A.* **239**, 363); Kp_{704}: 316,6° (U.). In Alkohol schwerer löslich als Diphenylamin (A. W. H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Go., S.). Löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe (A. W. H.). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Blättchen (A. W. H.).

Verbindung $C_{13}H_{13}NBr_4$. *B.* Aus Phenyl-p-toluidin und Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur und wenig intensivem Tageslichte (BONNA, *A.* **239**, 58). — Nadeln (aus Äther). F: 135°. Löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Tetrabrom-[phenyl-p-toluidin] $C_{13}H_9NBr_4$. *B.* Man trägt eine Eisessiglösung von 8 At.-Gew. Brom in eine alkoh. Lösung von Phenyl-p-toluidin ein (B., *A.* **239**, 58). — Krystalle (aus Äther). F: 156°.

Heptabrom-[phenyl-p-toluidin] $C_{13}H_6NBr_7$. *B.* Aus Phenyl-p-toluidin und überschüssigem Brom bei 280° (B., *A.* **239**, 58). — Krystalle (aus Anilin). F: 185°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Verliert beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 200° alles Brom.

Verbindung $C_{13}H_{10}NBr_7$ oder $C_{13}H_{12}NBr_7$. *B.* Aus Phenyl-p-toluidin und Bromdämpfen an der Sonne (B., *A.* **239**, 59). — Nadeln. F: 254°. Wenig löslich in Alkohol, reichlich in Äther und Ligroin.

Hendekabrom-[phenyl-p-toluidin] $C_{13}H_2NBr_{11}$. *B.* Aus Phenyl-p-toluidin und überschüssigem Brom bei 300—310° (B., *A.* **239**, 59). — Mikroskopische Krystalle (aus Anilin oder Ligroin). F: 296°.

[2-Nitro-phenyl]-p-toluidin, 2'-Nitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt 20 g o-Brom-nitrobenzol mit 25 g p-Toluidin zum Kochen (SCHÖPFF, *B.* **23**, 1843) oder besser nach Zusatz von 30 g Alkohol 4—5 Stdn. im geschlossenen Rohre auf 180° (JACOBSON, LISCHKE, *A.* **303**, 377). Man erhitzt das p-Toluidinsalz der 2'-Nitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4') (Syst. No. 1923) mit konz. Salzsäure auf 130—140° (BORSCHE, FEISE, *B.* **40**, 383). — Orangerote Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 67—69° (B., F.), 68° (SCH.), 69—70° (J., L.).

[4-Nitro-phenyl]-p-toluidin, 4'-Nitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von p-Chlor-nitrobenzol auf p-Toluidin in Gegenwart von Kupferjodür und Kaliumcarbonat in der Wärme (GOLDBERG, D. R. P. 185663; *C.* **1907** II, 957). Durch Erwärmen von 4'-Nitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') (Syst. No. 1923) mit 23%iger Salzsäure auf dem Wasserbade (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3751; U., D. R. P. 193448; *C.* **1908** I, 1003). — Gelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (aus Alkohol oder aus Benzol). F: 136° (U., D.), 138° (G.), 139° (U.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol (U., D.), sehr wenig in siedendem Ligroin (G.; U.).

[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-p-toluidin, 5'-Chlor-2'-nitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol (LAUBENHEIMER, *B.* **11**, 1157). Durch Erwärmen von 13 g 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit 13,5 g p-Toluidin und 5 g entwässertem Natriumacetat, bis die Masse erstarrt (KEHRMANN, KRAZLER, *B.* **34**, 1102; vgl. KE., D. R. P. 116631; *C.* **1901** I, 154). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder aus Petroläther). F: 124° (L.), 126° (KE.; KE., KR.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (L.).

[2.4-Dinitro-phenyl]-p-toluidin, 2'.4'-Dinitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und p-Toluidin (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **2**, 121; *Z.* **1870**, 233; WILLGERODT, *B.* **9**, 980; REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **66**, 256). — Rote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 137° (W.), 135° (E., L.), 131° (R.). Leicht löslich in Eisessig (W.). Löst sich in absol. Äther mit gelber Farbe (R.). Verbindet sich nicht mit Säuren (W.). Durch Einleiten von H_2S in eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung entsteht N¹-p-Tolyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) (Syst. No. 1755) (MUTTELET, *A. ch.* [7] **14**, 401).

2'.4'.x.x-Tetranitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_9O_8N_5 = CH_3 \cdot C_{12}H_6N(NO_2)_4$. *B.* Durch Nitrieren von [2.4-Dinitro-phenyl]-p-toluidin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 31; *Bl.* [3] **29**, 237). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). F: 219°.

Pikryl-p-toluidin, 2'.4'.6'-Trinitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und p-Toluidin in Alkohol (BUSCH, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 547). Man erhitzt Pikrinsäure, p-Toluolsulfochlorid, Diäthylanilin und Nitrobenzol auf 120° und setzt das Reaktionsprodukt mit einem Gemisch von p-Toluidin und Diäthylanilin bei 80° um (ULLMANN, NÁDAI, *B.* **41**, 1876). — Existiert in einer gelben und einer roten Form; die gelbe Form wird durch Fällung aus alkalisch-alkoholischer Lösung mit Salzsäure erhalten; sie krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in gelben monoklinen (LENK, *J. pr.* [2] **79**, 548) Nadeln vom Schmelzpunkt 163°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in Alkohol (B., P.). Die rote Form wird durch Umkrystallisieren der gelben Form aus Benzol oder ammoniakhaltigem Alkohol erhalten. Sie krystallisiert in dunkelroten rhombischen (LENK) Nadeln (B., P.). F: 165° (B., P.), 169° (U., N.); kaum löslich in Ligroin und Äther (U., N.), leicht löslich in Chloroform und Benzol (B., P.), Aceton und Eisessig (U., N.).

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-p-toluidin, 2'.4'-Dinitro-4-methyl-N-äthyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Äthyl-p-toluidin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **66**, 256). — Gelbe Krystalle. F: 120°.

2.4.6-Trinitro-3.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 3-Chlor-2.4.6-trinitro-toluol mit p-Toluidin in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, DRESEL, DELÉTRA, *B.* **37**, 2095; *Bl.* [3] **31**, 634). — Gelblichrote Nadeln (aus Essigsäure oder verd. Aceton). F: 127°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in Essigsäure, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin.

p.p-Ditolylamin, 4.4'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei 210—240° (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *A.* **140**, 346). Aus p-Kresol, Chlorzinkammoniak und NH_4Cl im Druckrohr bei 330° bis 340° (MERZ, MÜLLER, *B.* **20**, 546). Bei 8-stdg. Erhitzen von 1,3 Tln. 4-Brom-toluol mit 1,3 Tln. p-Toluidin und 8 Tln. Natronkalk im Druckrohr auf 390° (MERZ, PASCHKOWEZKY, *J. pr.* [2] **48**, 463). Entsteht neben anderen Produkten bei der Spaltung der chinoiden salzartigen Additionsverbindungen des Tetra-p-tolyl-hydrazins (Syst. No. 2070) (WIELAND, *B.* **40**, 4275), so z. B. durch Zufügen von äther. Salzsäure zur Lösung von Tetra-p-tolylhydrazin in Chloroform und Stehenlassen der Lösung (W., *B.* **41**, 3486). Aus Tetra-p-tolyltetrazen $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N : N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 2248) durch Einw. von Salzsäure, Eisessig oder Brom, neben anderen Produkten (W., *B.* **41**, 3502). — Nadeln. F: 79° (GERBER, *B.* **6**, 446). Kp_{760}: 330,5°, $Kp_{727,5}$: 328,5° (GRAEBE, *A.* **238**, 363). Färbt sich mit Salpetersäure gelb (DE L., G., CH.). Die Salze werden durch viel Wasser unter Abscheidung der freien Base zerlegt (DE L., G., CH.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (W., *B.* **40**, 4271) oder mit Bleidioxyd (W., GAMBARJAN, *B.* **39**, 1501) Tetra-p-tolyl-hydrazin. Gibt bei 9-stdg. Kochen mit 4-Jod-toluol, K_2CO_3 und Kupferpulver in Nitrobenzol p.p.p-Tritolylamin (W., *B.* **40**, 4278).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{15}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Schwarzglänzende Krystallplatten (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 78).

x.x.x-Trinitro-p.p-ditolylamin, x.x.x-Trinitro-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = C_{14}H_{12}N(NO_2)_3$. *B.* Man trägt ein Gemisch aus 200 ccm Eisessig und 100 g Salpetersäure (D: 1,53) allmählich in die Lösung von 50 g p.p-Ditolylamin in 300 ccm Eisessig ein und läßt 24 Stdn. stehen (JAUBERT, *B.* **26**, 1649). — Prismen (aus Chloroform). F: 268°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

Methyl-di-p-tolyl-amin, 4.4'.N-Trimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{17}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CH_3$. *B.* Aus p.p-Ditolylamin, Methylalkohol und Salzsäure im Autoklaven bei 250—280° (GIRARD, *Bl.* [2] **24**, 120). — Flüssig. Kp_{20}: 235—240°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Äthyl-di-p-tolyl-amin, 4.4'-Dimethyl-N-äthyl-diphenylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der des Methyl-di-p-tolyl-amins. — Flüssig. Kp_{20}: 255—260° (G., *Bl.* [2] **24**, 120).

Isoamyl-di-p-tolyl-amin, 4.4'-Dimethyl-N-isoamyl-diphenylamin $C_{19}H_{25}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog der des Methyl-di-p-tolyl-amins. — Kp_{15}: 290—300° (G., *Bl.* [2] **24**, 120).

p.p.p-Tritolylamin, 4.4'.4''-Trimethyl-triphenylamin $C_{21}H_{21}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3N$. *B.* Durch 9-stdg. Kochen von p.p-Ditolylamin mit 4-Jod-toluol, K_2CO_3 und Kupferpulver in Nitrobenzol (WIELAND, *B.* **40**, 4279). — Krystalle (aus Eisessig). F: 117°. Unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen blaugrün. Durch Einw. von Brom bei —20° auf die Lösung in (mit wenig Chloroform und Gasolin versetztem) Benzol entsteht ein Bromadditionsprodukt [dunkelblaue bronzeglänzende Nädelchen. F: 40° (Zers.)]. — $C_{21}H_{21}N + PCl_5$. *B.* Aus den Komponenten in gekühltem Benzol. Blaue Nadeln. Löslich in Wasser. Diese blaue Lösung trübt sich nach einigen Minuten unter Abscheidung von p.p.p-Tritolylamin und wird farblos. — $C_{21}H_{21}N + SbCl_5$. Dunkelblaue Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei 116° unter starker Zersetzung.

[β-Oxy-äthyl]-p-toluidin, β-p-Toluidino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht, neben Bis-[β-oxy-äthyl]-p-toluidin, wenn ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Äthylenoxyd und p-Toluidin drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt; man trennt die Basen durch Destillation, wobei zunächst [β-Oxy-äthyl]-p-toluidin übergeht (DEMOLE, *A.* **173**, 129). — Krystallbüschel. F: 37°. Kp: 286—288°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol. Verliert bei anhaltendem Kochen Wasser und bildet 1.4-Di-p-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460). Starke Base. — $C_9H_{13}ON + H_2SO_4$. Prismen. F: 110—111°. — Neutrales Oxalat $2C_9H_{13}ON + C_2H_2O_4$. F: 121—122°. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei 140° in CO, CO_2, [β-Oxy-äthyl]-p-toluidin und 1.4-Di-p-tolyl-piperazin. — $2C_9H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Graurotes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°.

Methyl-[β-oxy-äthyl]-p-toluidin, β-[Methyl-p-toluidino]-äthylalkohol $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht aus [β-Oxy-äthyl]-p-toluidin und Methyljodid bei 50—75° (DEMOLE, *A.* **173**, 133). — Die freie Base (aus dem jodwasserstoffsauren Salze und Kali bereitet) ist flüssig; Kp: ca. 290—300°. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$.

Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-p-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[β-oxy-äthyl]-p-toluidin

durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid im Druckrohr auf 100°; es liefert bei Behandlung mit Silberoxyd in wäßr. Lösung die freie Base (DEMOLE, *A.* **173**, 135). — Salze. $C_{11}H_{18}ON\cdot Cl + AuCl_3$. — $2C_{11}H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$.

Bis-[β-oxy-äthyl]-p-toluidin $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* s. im Artikel [β-Oxy-äthyl]-p-toluidin (S. 907). — Steifer Sirup. Kp: 338—340°; verbindet sich mit Säuren (DEMOLE, *A.* **173**, 137). — $2C_{11}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (D.).

[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-p-toluidin $C_{10}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ [1]). *B.* Aus äquimolekularen Mengen von p-Toluidin und Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) in verd. Alkohol (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **37**, 3034). — Nadeln (aus Benzol). F: 81° bis 82°. Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung [β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-p-toluidin.

[β-Oxy-propyl]-p-toluidin oder **[β-Oxy-isopropyl]-p-toluidin** $C_{10}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus p-Toluidin und Propylenoxyd auf dem Wasserbad (MORLEY, *Soc.* **41**, 387). — Nadeln (aus Ligroin). F: 74°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 293° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Benzol. Die Salze krystallisieren meistens nicht. — Saures Oxalat $C_{10}H_{15}ON + C_2H_2O_4$. Tafeln. F: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser.

[δ-Oxy-n-amyl]-p-toluidin, Methyl-[γ-p-toluidino-propyl]-carbinol $C_{12}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[γ-p-toluidino-propyl]-keton (S. 915) mit Natrium und Alkohol (MARKWALDER, *J. pr.* [2] **75**, 365). — Blättchen (aus warmem Petroläther). Bräunt sich bei ca. 61°; F: 64°. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Alkohol und Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol.

[β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-p-toluidin $C_{12}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von [γ-Chlor-β-oxy-propyl]-p-toluidin mit Natriumäthylat in Alkohol (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **37**, 3035). — Nadeln. F: 41—42°.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polyoxo-Verbindungen.

Verbindung aus p-Toluidin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus p-Toluidin und Formaldehydnatriumdisulfit (Bd. I, S. 578) in Alkohol (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2801). Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit einer Natriumdisulfitlauge von 40° Bé auf 80—90° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132621; *C.* **1902** II, 315). Das Natriumsalz entsteht ferner aus Methylen-di-p-toluidin und Natriumdisulfitlösung bei 80° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156760; *C.* **1905** I, 312). — $NaC_8H_{10}O_3NS$. Krystallblättchen, Tafeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich an der Luft in feuchtem Zustande unter Gelbfärbung; ist gegen Säuren und Alkalien unbeständig (B., SCH.). Gibt mit Kaliumcyanid Cyanmethyl-p-toluidin (B. A. S. F., D. R. P. 156760).

Methylen-di-p-toluidin, Di-p-toluidino-methan $C_{15}H_{18}N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH_2$. *B.* 30 g p-Toluidin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g 42%iger Formaldehydlösung versetzt; nach 5 Minuten wird so viel Wasser zugesetzt, daß gerade Trübung entsteht (EIBNER, *A.* **302**, 350). Aus p-Toluidin und Formaldehyd durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1808). — Tafeln. F: 86° (EB., W.), 89° (EI.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Chloroform und verdünnten Mineralsäuren (EB., W.). — Beim Erhitzen entsteht p-Toluidin (EB., W.). Gibt mit Natriumdisulfitlösung p-Toluidin und die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_3Na)$ (s. o.) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156760; *C.* **1905** I, 312). Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) (EB., W.). Gibt mit Phenol in siedendem Xylol [2-Oxy-benzyl]-p-toluidin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 1855), mit Resorcin in siedendem Benzol [2.4-Dioxy-benzyl]-p-toluidin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Syst. No. 1869) (BISCHOFF, FROEHLICH, *B.* **39**, 3971). Liefert mit Formaldehyd ein Gemisch der beiden Anhydroformaldehyd-p-toluidine [2]) (EI.). Acylierung: HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 119 Anm.; HELLER, *B.* **37**, 3117. Mit Oxalsäurediphenylester entsteht Oxalsäure-di-p-toluidid, neben den beiden Anhydroformaldehyd-p-toluidinen (B., FR.). Durch Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin entsteht 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) (EB., W.).

Über Produkte, die als Methylen-di-p-toluidin aufgefaßt worden sind, vgl. ferner GRÜNHAGEN, *A.* **256**, 286; SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 284.

---

[1]) Diese Konstitution wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von DAINS, BREWSTER, BLAIR, THOMPSON, *Am. Soc.* **44**, 2641, bestätigt.

[2]) Vgl. die Anmerkung 1 auf S. 887.

Methylen-bis-[methyl-p-toluidin], Bis-[methyl-p-toluidino]-methan $C_{17}H_{22}N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)]_2CH_2$. *B.* In geringer Menge durch Erwärmen von Methyl-p-toluidin mit Formaldehyd in neutraler oder schwach alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **41**, 2154). — Krystalle. F: 68°. Kp_{10}: 215°.

Trimeres Methylen-p-toluidin, Anhydroformaldehyd-p-toluidin $C_{24}H_{27}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<{CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH_2$ [1]) s. Syst. No. 3796.

Äthyliden-di-p-toluidin $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und p-Toluidin in alkalisch-wäßriger Lösung (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 619). Durch Erwärmen der Verbindung ${OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3587) mit alkoh. Kalilauge, neben Kaliumoxalat (v. P., A.). — Warzen (aus Alkohol). F: 61°.

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-p-toluidin, Chloral-p-toluidin $C_9H_{10}ONCl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Durch Zusammenschmelzen der Komponenten auf dem Wasserbade (EIBNER, *A.* **302**, 364). — Blättchen (aus Äther-Alkohol). F: 75°. Geht beim Aufbewahren allmählich in [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-p-toluidin (s. u.) über.

Verbindung mit Chloralhydrat $C_9H_{10}ONCl_3 + CCl_3\cdot CH(OH)_2$. *B.* Analog der entsprechenden Anilinverbindung (S. 187) (RÜGHEIMER, *B.* **39**, 1664). — Krystalle (aus Ligroin). F: 58—59,5°.

[β.β.β-Trichlor-α-äthoxy-äthyl]-p-toluidin $C_{11}H_{14}ONCl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CCl_3$. *B.* Entsteht, wenn eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen p-Toluidin und Chloral einige Zeit in gelinder Wärme stehen bleibt, meist neben [β.β.β-Trichloräthyliden]-di-p-toluidin (s. u.) (WALLACH, *A.* **173**, 280). Entsteht ferner aus Trichloräthyliden-di-p-toluidin bei wiederholtem Umkrystallisieren aus warmem Alkohol (W.). — Krystalle. F: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol. — Beständiger als Trichloräthyliden-di-p-toluidin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Säuren scheiden p-Toluidin ab.

[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-p-toluidin $C_{16}H_{17}N_2Cl_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von p-Toluidin und Chloralhydrat (WALLACH, *A.* **173**, 279). — Säulen (aus Äther). F: 114—115° (W.). — Öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol führt teilweise Zersetzung (Isonitrilbildung) herbei (EIBNER, *A.* **302**, 364). Konzentrierte Salzsäure liefert salzsaures p-Toluidin (E.). Gibt mit wasserfreier (nicht rauchender) Salpetersäure + Eisessig unter Eiskühlung 3-Nitro-4-amino-toluol (S. 1000) (RÜGHEIMER, *B.* **39**, 1654). Gibt mit Essigsäureanhydrid Acet-p-toluidid, mit Benzoylchlorid Benz-p-toluidid (E.).

Äthyliden-p-toluidin, Acetaldehyd-p-tolylimid $C_9H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Acetaldehyd mit p-Toluidin (SCHIFF, *A.* **140**, 94). — Warzige Krystalle. Schmilzt gegen 60°. Bildet mit starken Säuren rote Salze, welchen durch viel Wasser alle Säure entzogen wird.

Dimeres Äthyliden-p-toluidin, α.γ-Di-p-toluidino-α-butylen $C_{18}H_{22}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. S. 978.

[β-Chlor-äthyliden]-p-toluidin, Chloracetaldehyd-p-tolylimid $C_9H_{10}NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2Cl$. *B.* Man löst 22 g Dichloräther (Bd. I, S. 612) in 20 g Wasser, fügt 180 ccm Wasser hinzu und kocht 20—30 Minuten, dann gießt man allmählich die mit 1 l Wasser verdünnte Lösung von 33 g p-Toluidin in wenig Alkohol hinzu (BERLINERBLAU, POLIKIER, *M.* **8**, 190). — Amorph. F: 58°. Löslich in Alkohol und Äther.

[β.γ.γ-Trinitro-propyliden]-p-toluidin, α.β.β-Trinitro-propionaldehyd-p-tolylimid $C_{10}H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Analog der des [β.γ.γ-Trinitro-propyliden]-anilins (S. 189) (TORREY, BLACK, *Am.* **24**, 461). — $KC_{10}H_9O_6N_4$. — $K_2C_{10}H_8O_6N_4 + H_2O$. — $BaC_{10}H_8O_6N_4$. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{10}H_{10}O_6N_4$.

Dimeres Isoamyliden-p-toluidin $C_{24}H_{34}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<{CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \atop CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. Syst. No. 3460.

Önanthyliden-p-toluidin, Önanthol-p-tolylimid $C_{14}H_{21}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Ölig. Ohne basische Eigenschaften (SCHIFF, *A.* **140**, 97).

p-Tolylisocyanid, p-Tolylcarbylamin, p-Toluisonitril $C_8H_7N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<$. *B.* Man läßt 100 g p-Toluidin in 190 g Chloroform zu 210 g KOH in 800 ccm 95%igen Alkohols bei etwas oberhalb 50° zutropfen (NEF, *A.* **270**, 320; vgl. SMITH, *Am.* **16**, 373). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 21°; Kp_{32}: 99°; D^{24}: 0,96 (S.). Bei der Reduktion durch Natrium + Isoamylalkohol entsteht Methyl-p-toluidin (S.). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung auf 130° entstehen N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (S. 919)

---

1) Vgl. die Anmerkung 1 auf S. 887.

und N-p-Tolyl-formiminomethyläther (S. 919) (S.). Durch Einw. von Acetylchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man Brenztraubensäure-p-toluidid (S.). Analog gewinnt man mit $COCl_2$ Mesoxalsäure-di-p-toluididhydrat $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C(OH)_2$ (S.). — $C_8H_7N + AgCN$. Nadeln (S.).

Allyliden-p-toluidin, Acrolein-p-tolylimid $C_{10}H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Acrolein und p-Toluidin (SCHIFF, *A.* **140**, 96). — Terpentinähnliche, leicht schmelzende Masse von schwach basischen Eigenschaften.

Verbindung aus p-Toluidin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{21}H_{24}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Thionyl-p-toluidin und p-Toluidin mit Benzaldehyd (MICHAELIS, HERZ, *B.* **24**, 753). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° (M., H.).

Benzal-p-toluidin, Benzaldehyd-p-tolylimid $C_{14}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und p-Toluidin (MAZZARA, *G.* **10**, 370; *J.* **1880**, 566; vgl. SCHIFF, *A.* **140**, 96). Aus ms-[α-p-Toluidino-benzyl]-acetylaceton $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1874) bei der Destillation unter vermindertem Druck (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1174). — Existiert in zwei — vielleicht stereoisomeren — Formen, von denen die eine bei 35° schmilzt, die andere bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; beide Formen zeigen sonst keine Unterschiede und gehen leicht ineinander über (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 822). Kp_{723}: 326° (korr.) (PICTET, *B.* **19**, 1063); Kp_{11}: 178° (R., W.). Nach SCHIFF, *A.* **140**, 96, geht Benzal-p-toluidin beim Erhitzen auf 160° unter Druck in eine isomere Base über, die in Nadeln krystallisiert und bei 120—125° schmilzt. Die Darstellung dieser isomeren Base gelang aber v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **25**, 2022, nicht. Bei der Reduktion von Benzal-p-toluidin mit Natriumamalgam in absolut-alkoholischer Lösung erhält man Benzyl-p-toluidin (KOHLER, *A.* **241**, 359). Läßt man Benzal-p-toluidin mit CH_3I im geschlossenen Gefäß unter Ausschluß von Feuchtigkeit 24 Stdn. stehen, so entsteht Benzal-p-toluidin-jodmethylat (S. 911) (H., SCHW., *B.* **34**, 836). Mit β-Naphthol entsteht bei 250° das Methyl-phenyl-benzoacridin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3095) (ULLMANN, RACOVITZA, ROZENBAND, *B.* **35**, 317). Kondensiert sich mit Acetophenon zu ω-[α-p-Toluidino-benzyl]-acetophenon $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 258). Beim Kochen mit Alkohol + KCN entstehen 2 stereoisomere α-p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamide $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1905) und α-Oxy-α-benzalamino-β-p-toluidino-β-phenyl-propionsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1916) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1730, 1734). Mit Benzaldehyd + KCN + Alkohol entstehen in der Kälte hochschmelzendes α-p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamid und das Nitril der α-Oxy-α-benzalamino-β-p-toluidino-β-phenyl-propionsäure, in der Hitze dagegen die beiden α-p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamide und Desyl-p-toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (v. M., P.).

[Formel: C_6H_5, C, N, CH_3]

Dibromid des Benzal-p-toluidins $C_{14}H_{13}NBr_2$[1]. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine Lösung von Benzal-p-toluidin in CS_2, bei 0° (MAZZARA, *G.* **10**, 370; *J.* **1880**, 366). — Kanariengelb. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig in Äther. — Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt.

[4-Chlor-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der des [4-Chlor-benzal]-anilins (S. 198). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 125° (v. WALTHER, RÄTZE, *J. pr.* [2] **65**, 264).

[3-Nitro-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Vermischen der heißen alkoholischen Lösungen der Komponenten (ULLMANN, *B.* **36**, 1024; vgl. BISCHLER, *B.* **21**, 3209). — Gelbe Nadeln. F: 96°; leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (U.).

[4-Nitro-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von 4-Nitro-benzaldehyd und p-Toluidin in alkoh. Lösung (ULLMANN, *B.* **36**, 1022; vgl. BISCHLER, *B.* **20**, 3304). — Gelbe Blättchen. F: 124,5°; leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther (U.). — Beim Erhitzen mit β-Naphthol entsteht hauptsächlich das ms-[4-Nitro-phenyl]-dinaphthopyran nebenstehender Formel (Syst. No. 2377) (ULLMANN, RACOVITZA, ROZENBAND, *B.* **35**, 318). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin auf 150—160° 4″-Nitro-6.6′-diamino-3.3′-dimethyl-triphenylmethan (Syst. No. 1791), beim Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200—210° 2.7-Dimethyl-9-[4-nitro-phenyl]-acridin (Syst. No. 3092) (U.).

[Formel: NO_2, C_6H_4, CH, O]

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1431.

[6-Chlor-3-nitro-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Analog der Bildung des [6-Chlor-3-nitro-benzal]-anilins (S. 199). — Braungelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 133° (COHN, BLAU, *M.* **25**, 370).

[2.4-Dinitro-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Man erwärmt äquimolekulare Mengen 2.4-Dinitro-benzaldehyd und p-Toluidin auf dem Wasserbad (FRIEDLÄNDER, COHN, *M.* **23**, 557; C., F., *B.* **35**, 1267). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 151°.

N-p-Tolyl-isobenzaldoxim $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \overset{}{\underset{O}{<\!\!>}} CH \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4194.

Benzal-p-toluidin-jodmethylat $C_{15}H_{16}NI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NI(CH_3):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt äquimolekulare Mengen Benzal-p-toluidin und CH_3I im geschlossenen Gefäß unter Ausschluß von Feuchtigkeit 24 Stdn. stehen (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 836). — Krystalle. F: 147—148°. Wird durch Wasser in Benzaldehyd, p-Toluidin und Methylalkohol zerlegt.

Benzal-p-toluidin-jodäthylat $C_{16}H_{18}NI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NI(C_2H_5):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man löst trocknes Benzal-p-toluidin in der äquivalenten Menge C_2H_5I und läßt mehrere Wochen im geschlossenen Kolben stehen (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 836). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung.

[4-Äthyl-benzal]-p-toluidin $C_{16}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Äthyl-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 706) mit p-Toluidin (FOURNIER, *C. r.* **136**, 558). — F: 49°.

Cuminal-p-toluidin, Cuminol-p-tolylimid $C_{17}H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von p-Toluidin in eine alkoh. Lösung von Cuminol (Bd. VII, S. 318) (UEBEL, *A.* **245**, 292). — Tafeln. F: 51°.

α-Naphthaldehyd-p-tolylimid $C_{18}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthaldehyd (Bd. VII, S. 400) und p-Toluidin in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (BRANDIS, *B.* **22**, 2150). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93°.

[Diphenyl-methylen]-p-toluidin, Benzophenon-p-tolylimid $C_{20}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) und 3 Mol.-Gew. p-Toluidin (PAULY, *A.* **187**, 214). Aus p-Toluidin, Benzophenon und $ZnCl_2$ bei 160—180° (REDDELIEN, *B.* **42**, 4760). — Dickes gelbes Öl. Erstarrt in einem Äther-Kohlensäure-Gemisch zu einem gelben Glase, das bei ca. —20° allmählich erweicht (R.). Siedet unzersetzt oberhalb 360° (P.); Kp: ca. 360°; Kp_{30}: 245° (R.). Färbt sich am Licht allmählich dunkel (R.). — Wird von Säuren leicht in Benzophenon und p-Toluidin gespalten (P.; R.).

p-Tolylimid der Acetaldehyddisulfonsäure $C_9H_{11}O_6NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht analog wie das des Anils der Acetaldehyddisulfonsäure (S. 202) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 10). — $K_2C_9H_9O_6NS_2 + 2H_2O$. Farblose Krystalle. Verliert beim Umkrystallisieren p-Toluidin.

N.N'-Di-p-tolyl-glyoxaldiisoxim $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):CH \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \underset{O}{<\!\!>} CH \cdot HC \underset{O}{<\!\!>} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4620.

α-Nitro-β-p-tolylimino-propionaldehyd, Nitromalondialdehyd-mono-p-tolylimid bezw. **α-Nitro-β-p-toluidino-acrolein** $C_{10}H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus salzsaurem p-Toluidin und dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds (Bd. I, S. 766) (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 100). — F: 176—177°.

Nitromalondialdehyd-bis-p-tolylimid bezw. **α-Nitro-β-p-toluidino-acrolein-p-tolylimid** $C_{17}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(NO_2) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin auf das Natriumsalz des Nitromalondialdehyds oder auf Nitromalondialdehyd-mono-p-tolylimid (s. o.) (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 101). — F: 138°.

Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimid bezw. **1-p-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-p-tolylimid** $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid analog der entsprechenden Anilinverbindung (S. 204) (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 323). Das bromwasserstoffsaure Salz aus p-Toluidin, Pyridin und Bromcyan analog der isomeren m-Toluidinverbindung (S. 858) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 46). Die freie Base erhält man aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge in Aceton (Z., H., M.). — Goldglänzende Blättchen oder rötliche Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 121° (Zers.); verhält sich der Anilinverbindung analog (Z., H., M.). — $C_{19}H_{20}N_2 + HCl$. Rote Nadeln

(aus Methylalkohol oder verd. Alkohol), blauviolette Krystalle (aus absol. Alkohol), dunkelrote Tafeln (aus Eisessig). F: 142—143° (Z., H., M.). — $C_{19}H_{20}N_2 + HBr$. Rote Nadeln (aus Alkohol) oder rotbraun glänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 166° (K.). Liefert beim Kochen mit p-Toluidin p-Tolyl-pyridiniumbromid (K.).

Chlorglutacondialdehyd-bis-p-tolylimid bezw. **2-Chlor-1-p-toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-p-tolylimid** $C_{19}H_{19}N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CCl:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DIECKMANN, *B.* **35**, 3205; ZINCKE, *A.* **339**, 194 sowie BAUMGARTEN, *B.* **58** [1925], 2018. — *B.* Aus p-Toluidin, gelöst in verd. Essigsäure, und dem Natriumsalz des Chlorglutacondialdehyds (Bd. I, S. 803) (INCE, *B.* **23**, 1480). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 135° (I.). — $C_{19}H_{19}N_2Cl + HCl$. Rotviolette Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung gegen 130° (I.). — Diacetat $C_{19}H_{19}N_2Cl + 2C_2H_4O_2$. Hellrote haarförmige Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung gegen 160° (I.).

2.2-Dichlor-cyclopentandion-(1.3)-bis-p-tolylimid (?) $C_{19}H_{18}N_2Cl_2$ = $Cl_2C<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)-CH_2\\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)-CH_2\end{matrix}$ (?). *B.* Beim Stehen einer Lösung von p-Toluidin in verdünnter Essigsäure mit einer warmen wäßrigen Lösung von 2.2-Dichlor-cyclopentandion-(1.3)(?) (Bd. VII, S. 553) (INCE, *B.* **23**, 1483). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Äther. — Acetat $C_{19}H_{18}N_2Cl_2 + C_2H_4O_2$. Schmilzt unter Zersetzung gegen 150°.

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-mono-p-tolylimid, Dimethyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid $C_{15}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\begin{matrix}CH_2\text{——}CO\\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) mit überschüssigem p-Toluidin und etwas Alkohol im Wasserbad (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 315; GITTEL, *C.* **1908** I, 34). — Tafeln (aus Essigsäure und Alkohol). F: 202° (G.; HAAS, *Soc.* **89**, 196). Löslich in verd. Salzsäure (V., E.). Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung (H.). — Liefert beim Erhitzen in Chloroform mit PCl_3 oder mit p-Toluidin und Chlorzink Dimethyldihydroresorcin-bis-p-tolylimid (s. u.) (H.). Bei der Einw. von PCl_5 in Chloroform entsteht außerdem 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 58) neben anderen Produkten (H.). Liefert kein Semicarbazon; beim Erhitzen mit essigsaurem Semicarbazid in Alkohol entsteht vielmehr Dimethyldihydroresorcin-disemicarbazon (Bd. VII, S. 562) (H.). Bei der Acetylierung entsteht 3-[Acetyl-p-toluidino]-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 1873) (H.). — $C_{15}H_{19}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 197° und schmilzt bei 206—210° unter Dunkelfärbung (G.); F: 208—212° (Zers.) (H.). Leicht löslich in Wasser (H.), löslich in Alkohol (G.).

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-bis-p-tolylimid, Dimethyldihydroresorcin-bis-p-tolylimid $C_{22}H_{26}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\ CH_2\text{——}C(CH_3)_2\end{matrix}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 58) und p-Toluidin beim Stehen in alkoh. Lösung oder in Benzol (HAAS, *Soc.* **89**, 198, 570). Aus Dimethyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid (s. o.) beim Erhitzen mit p-Toluidin und Chlorzink auf 200° oder beim Erhitzen mit PCl_3 oder PCl_5 in Chloroform (H., *Soc.* **89**, 201). — Hellgelbe Platten (aus Alkohol). F: 208—210°; leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verd. Säuren (H., *Soc.* **89**, 199). — Zerfällt beim Erhitzen mit HCl unter Bildung von $\beta.\beta$-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 684) (H., *Soc.* **89**, 200). — $C_{22}H_{26}N_2 + HCl$. *B.* Durch Fällung der Base mit HCl in siedendem Alkohol (H., *Soc.* **89**, 199). Gelbe Platten. Schwer löslich in heißem Alkohol; löslich in Ameisensäure und Essigsäure, sonst unlöslich; krystallisiert aus Ameisensäure mit 1 Mol. CH_2O_2 in gelben Platten. F: 320° (Zers.) (H., *Soc.* **89**, 199). — $2C_{22}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag (aus alkoh. Lösung). Zersetzt sich bei 253° (H., *Soc.* **89**, 199).

3-p-Tolyliminomethyl-d-campher bezw. 3-p-Toluidinomethylen-d-campher, „p-Tolylcamphoformenamin" $C_{18}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC<\begin{matrix}\\ OC\end{matrix}>C_8H_{14}$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C<\begin{matrix}\\ OC\end{matrix}>C_8H_{14}$. *B.* Durch Zumischen von essigsaurem p-Toluidin zur Lösung von 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) in Methylalkohol (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 359). Beim Erhitzen von „p-Tolylcamphoformenamincarbonsäure" (S. 971) oder deren p-Toluidinsalz über den Schmelzpunkt (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 243). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol), Prismen (aus Methylalkohol). F: 188—189° (B., C., S.; POPE, READ, *Soc.* **95**, 177), 178° (T., H.). Schwer löslich in Benzol; aus der heißen Lösung in Benzol scheiden sich beim Abkühlen farblose Nadeln ab, welche nach $^1/_2$ Stde. wieder in

Lösung gehen, wobei die ursprünglich farblose Lösung eine rotbraune Färbung annimmt (P., R.). $[\alpha]_D$: $+357,9^0$ (in Alkohol, der etwas Natriumäthylat enthält; 0,1193 g Substanz in 20 ccm Lösung) (P., R.). Zeigt in Benzol-Lösung Mutarotation: Anfangswert $[\alpha]_D$: $+281,8^0$, Endwert $[\alpha]_D$: $246,5^0$ (0,0738 g Substanz in 20 ccm Lösung) (P., R.).

Chinon-mono-p-tolylimid $C_{13}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine Benzollösung von 4'-Oxy-4-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1846) (BANDROWSKI, *M.* **9**, 135). Aus Chinon-imid-p-tolylimid und warmem Wasser (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4141). — Tiefrote Krystalle mit dunkelgrünem Schimmer (aus Ligroin), hellrotbraune vierseitige Prismen (aus Gasolin). F: 70° (B.), 83—83,5° (W., K.). Leicht löslich in Alkoholen, Äther, Benzol, Eisessig und heißem Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe, die rasch in Braunrot umschlägt (W., K.). — Gibt beim Kochen mit Wasser Chinon (W., K.).

Chinon-imid-p-tolylimid $C_{13}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C_6H_4:NH$. *B.* Aus 4'-Amino-4-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1768) mit Ag_2O (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4141). — Bläulich glänzende braune Krystalle (aus Äther), bräunlichgelbe Prismen (aus trocknem Benzol). F: 114°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich schwer in Ligroin, schwer in kaltem Wasser; die Lösungen sind gelbbraun; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Rotbraune Flocken. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl$. Rotbraunes Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

Chinon-p-tolylimid-oxim bezw. 4'-Nitroso-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Man übergießt 1 Tl. Phenyl-p-tolyl-nitrosamin mit einem Gemisch aus 1 Tl. Alkohol und 1 Tl. Äther und fügt unter Eiskühlung 1 Tl. alkoholische Salzsäure hinzu; man zerlegt das gefällte Hydrochlorid durch alkoh. Ammoniak (REICHOLD, *A.* **255**, 163). — Blaue Prismen oder Tafeln (aus Alkohol), grüne Blättchen (aus Benzol). F: 163°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in verd. Natronlauge. Natronlauge spaltet beim Kochen in p-Toluidin und p-Nitroso-phenol. Salzsaures Phenylhydrazin erzeugt die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2242). Mit Anilin + salzsaurem Anilin entsteht Methylazophenin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C_6H_2(NH \cdot C_6H_5)_2:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1874).

Acetylderivat $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_{13}H_{11}ON_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chinon-p-tolylimid-oxim und Essigsäureanhydrid bei 100° (REICHOLD, *A.* **255**, 164). — Rote Krystalle (aus Äther). F: 103°.

Toluchinon-bis-p-tolylimid $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C_6H_3(CH_3):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine heiße alkoholische Lösung von 2.5-Di-p-toluidino-toluol (Syst. No. 1778) allmählich mit einer konzentrierten ammoniakalischen Kupfernitratlösung (GREEN, *B.* **26**, 2781). — Orangerote prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist leuchtend blau.

β-p-Tolylimino-propiophenon bezw. ω-p-Toluidinomethylen-acetophenon $C_{16}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylacetaldehyd (Bd. VII, S. 679) und p-Toluidin (CLAISEN, FISCHER, *B.* **20**, 2193). — Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 160—163°.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-p-tolylimino-indanon-(3) bezw. 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-p-toluidino-inden-(1)-on-(3)[1] $C_{16}H_8ONCl_5 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}>CHCl$ bezw. $C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}\!\!>\!\!CCl$. *B.* Wie das entsprechende Anilinoderivat (S. 209) (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 257). — F: 243°.

1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-mono-p-tolylimid, Phenyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid $C_{19}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CO}{CH_2 \cdot CH(C_6H_5)}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog den Bildungen des Phenyldihydroresorcin-monoanils (S. 209) (VORLÄNDER, *A.* **294**, 280; V., ERIG, *A.* **294**, 307). — Tafeln (aus Alkohol). F: 215°.

Naphthochinon-(1.4)-mono-p-tolylimid $C_{17}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C_{10}H_6:O$. *B.* Zu einer Lösung von 1 g 4-Nitroso-toluol in 15 g Aceton gibt man eine Lösung von 1,4 g α-Naphthol und 0,5 g Soda in 20 g Wasser (H. EULER, *B.* **39**, 1039). — Rubinrote Säulen (aus Alkohol). F: 95° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

[1]) Bezifferung von „Inden" in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

Naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-oxim bezw. **N-p-Tolyl-4-nitroso-naphthylamin-(1)** $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_{10}H_6 : N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NO$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus p-Tolyl-α-naphthyl-nitrosamin durch Salzsäure in alkoholisch-ätherischer Lösung; man zerlegt es mit Ammoniak (GNEHM, RÜBEL, *J. pr.* [2] **64**, 504). — Blutrote Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. In Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig leicht löslich. — Das salzsaure Salz gibt mit β-Naphthol einen Oxazinfarbstoff. — Salzsaures Salz. Braunschwarze Blättchen. F: 173°. In Äther unlöslich.

Benzil-mono-p-tolylimid $C_{21}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Benzil-bis-p-tolylimid (s. u.), bei 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzil und p-Toluidin auf 130° (BANDROWSKI, *M.* **9**, 690). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 116° bis 117°.

Benzil-phenylimid-p-tolylimid $C_{27}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt ms-Anilino-desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) mit p-Toluidin oder ms-p-Toluidino-desoxybenzoin mit Anilin an der Luft auf 180° (LACHOWICZ, *M.* **14**, 287). — Gelbe flache Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Benzol. Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin (+ Alkohol) entsteht Benzil-p-tolylimid-oxim (s. u.).

Benzil-bis-p-tolylimid $C_{28}H_{24}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von ms-p-Toluidino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) mit p-Toluidin an der Luft auf 180° (LACHOWICZ, *M.* **14**, 289). Eine weitere Bildung siehe oben im Artikel Benzil-mono-p-tolylimid. — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 161° (BANDROWSKI, *M.* **9**, 691), 162° (L.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol (L.). Beim Stehen der alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht Benzil-p-tolylimid-oxim (s. u.) (L.).

Benzil-p-tolylimid-oxim $C_{21}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot OH$. *B.* Aus α- oder aus β-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757 und 758) und p-Toluidin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **25**, 2598). Aus Benzil-bis-p-tolylimid (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (AU., S.) in Alkohol (LACHOWICZ, *M.* **14**, 290). Aus Benzil-phenyl-imid-p-tolylimid (s. o.) beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin (L., *M.* **14**, 287). — Nadeln. F: 199—200° (AU., S.), 200° (L.).

Acetat $C_{23}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Aufkochen von Benzil-p-tolylimid-oxim mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **25**, 2598). — Nadeln. F: 120—121°.

Anthrachinon-bis-p-tolylimid $C_{28}H_{22}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)\\C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Man erhitzt Anthrachinon mit p-Toluidin und Borsäure, bis sich eine Probe in konz. Schwefelsäure fast farblos löst (BAYER & Co., D. R. P. 148079; *C.* **1904 I**, 411). — Goldgelbe Blätter (aus Pyridin). Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz; beim Erwärmen entsteht gelbe Lösung ohne Fluorescenz.

1-p-Tolylimino-2-phenyl-indanon-(3) bezw. **1-p-Toluidino-2-phenyl-inden-(1)-on-(3)**[1] $C_{22}H_{17}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)\end{matrix}>CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)\end{matrix}>C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrinden (Bd. VII, S. 808) mit Eisessig und p-Toluidin (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3141). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 244°.

1.5-Bis-p-tolylimino-pentanon-(2), „Furfur-p-toluidin" $C_{19}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen (vgl. das analoge Anilinderivat, S. 211). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824; DIECKMANN, BECK, *B.* **38**, 4123; KÖNIG, *J. pr.* [2] **72**, 559. — *B.* Man erhält das salzsaure Salz, indem man 9 Tle. p-Toluidin und 12 Tle. salzsaures p-Toluidin in 150 Tln. heißem Alkohol löst und die Lösung von 8 Tln. Furfurol in 150 Tln. Alkohol zufügt (STENHOUSE, *A.* **156**, 203). Die freie Base entsteht beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Ammoniak (ST.). — Braun, amorph. Löslich in Äther (ST.). — Das salzsaure Salz geht durch Kochen mit Alkohol oder Essigsäure in 1-p-Tolyl-3-oxy-pyridiniumchlorid über (Z., M., *B.* **38**, 3827). — $C_{19}H_{20}ON_2 + HCl$. Blauschwarze Nadeln (aus Eisessig), die sich mit Alkohol rotviolett färben. Schmilzt bei 173—178° unter Zersetzung (Z., M.). — $C_{19}H_{20}ON_2 + HCl + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol) (ST.). — $C_{19}H_{20}ON_2 + HNO_3 + H_2O$. Tief purpurfarbene Nadeln (ST.).

[1] Bezifferung von „Inden" in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

p-Tolyliminomethyl-acetylaceton bezw. p-Toluidinomethylen-acetylaceton $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Äthoxymethylen-acetylaceton (Bd. I, S. 854) und p-Toluidin analog der entsprechenden Bildung des Anilinomethylen-acetylacetons (S. 212) (CLAISEN, *A.* **297**, 69). Durch 6-stdg. Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-formamidin mit Acetylaceton auf 145° (DAINS, *B.* **35**, 2505). — Blättchen und Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 139—140° (C.).

[Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-p-tolylimid, Hindon-mono-p-tolylimid $C_{25}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C<\overset{C_6H_4}{CH_2}>C:C<\overset{CO}{CO}>C_6H_4$ bezw.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \lessgtr \overset{C_6H_4}{CH} > C:C<\overset{CO}{CO}>C_6H_4$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden] (Bd. VII, S. 876) mit p-Toluidin in Eisessiglösung (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3143). — Dunkelmetallglänzende Nadeln (aus Eisessig). Unverändert löslich mit orangeroter Farbe in kalter konzentrierter Schwefelsäure. Löst sich in kaltem alkoholischem Kali mit rotgelber Farbe. — Wird durch Salzsäure in kochender alkoholischer Lösung in die Komponenten gespalten.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Methyl-[γ-p-toluidino-propyl]-keton $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man trägt Methyl-[γ-brom-propyl]-keton (Bd. I, S. 678), in Äther gelöst, in die äther. Lösung von p-Toluidin (unter Kühlung mit Wasser) ein und behandelt das entstandene bromwasserstoffsaure Salz des 1-p-Tolyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolins (Syst. No. 3047) mit Kalilauge (MARKWALDER, *J. pr.* [2] **75**, 361). — Nadeln (aus Petroläther). Sintert bei ca. 68° unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 73°. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Benzol, warmem Alkohol und Äther. — Gibt mit Säuren die Salze des p-Tolyl-methyl-pyrrolins. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Methyl-[γ-p-toluidino-propyl]-carbinol (S. 908).

Oxim $C_{12}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Man läßt salzsaures Hydroxylamin auf Methyl-[γ-p-toluidino-propyl]-keton in Alkohol einwirken und macht aus dem entstandenen salzsauren Salz das Oxim mit Soda frei (MARKWALDER, *J. pr.* [2] **75**, 363). — Täfelchen (aus warmem Äther). F: 131—132°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, schwer in warmem Petroläther, sehr wenig in kaltem Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser unter starker Hydrolyse.

Methyl-[α-p-toluidino-isopropyl]-keton $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Oxims (s. u.) mit Salzsäure (WALLACH, *A.* **241**, 301). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol. Gibt beim Eindampfen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin das Oxim zurück.

Oxim, Amylennitrol-p-toluidin $C_{12}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 16 g Bis-trimethyläthylennitrosat („Amylennitrosat"; Bd. I, S. 391) mit 21 g p-Toluidin und 30 ccm Alkohol; man fällt die Lösung durch Wasser (WALLACH, *A.* **241**, 300). Beim Eindampfen der alkoh. Lösung des Methyl-[α-p-toluidino-isopropyl]-ketons (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin (W.). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 462; *J.* **1888**, 682; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 396). F: 111° bis 112°; nicht sehr leicht löslich in kaltem Alkohol (W.). — Wird durch Kochen mit Salzsäure in Methyl-[α-p-toluidino-isopropyl]-keton und salzsaures Hydroxylamin zerlegt (W.). — $C_{12}H_{18}ON_2 + HCl$. Monoklin prismatisch (KRANTZ).

Salicylal-p-toluidin, Salicylaldehyd-p-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und p-Toluidin (JAILLARD, *C. r.* **60**, 1098; *J.* **1865**, 428). Man löst in einer neutralen Lösung von Natriumsalicylat p-Toluidin unter Erwärmen, fügt nach dem Erkalten NaCl hinzu und trägt dann Borsäure und allmählich Natriumamalgam ein, wobei man die Lösung durch weiteren Borsäurezusatz stets sauer hält (WEIL, *B.* **41**, 4147; D. R. P. 196239; *C.* **1908** I, 1504). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 100° (J.). Löslich in Alkohol und Äther (J.). — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ (J.).

---

[1]) Die schon von LIEBERMANN (*B.* **30**, 3140) angenommene Konstitutionsformel wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. 1. 1910] von W. WISLICENUS, SCHNECK (*B.* **50** [1917], 189) bestätigt.

[3.5-Dijod-2-oxy-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{11}ONI_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Durch Zusammengießen der heißen alkoholischen Lösungen von 3.5-Dijod-salicylaldehyd [1]) und p-Toluidin (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205; **59**, 121). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 147,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr leicht in Benzol (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 121).

N-p-Tolyl-isosalicylaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ s. Syst. No. 4221.

[3-Oxy-benzal]-p-toluidin, 3-Oxy-benzaldehyd-p-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Blättchen (aus Chloroform und Ligroin). F: 129° (BAYER & Co., D. R. P. 105006; *C.* **1899** II, 1078).

[4-Oxy-benzal]-p-toluidin, 4-Oxy-benzaldehyd-p-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 5 Tln. 4-Oxy-benzaldehyd und 4 Tln. p-Toluidin in Äther (HERZFELD, *B.* **10**, 2196). — Orangefarbene quadratische Blättchen (aus Alkohol). F: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in Äther, sehr leicht in heißem Alkohol.

Anisal-p-toluidin, Anisaldehyd-p-tolylimid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 6 g Anisaldehyd und 5 g p-Toluidin auf dem Wasserbad (STEINHART, *A.* **241**, 338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°.

[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{11}ONBr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Beim Aufkochen der alkoh. Lösung von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 82) mit p-Toluidin (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* **26**, 3235). Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 408) und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Äther bei 1—2-tägigem Stehen (AUWERS, DOMBROWSKI, *B.* **41**, 1055). — Blaurote schillernde Krystalle (aus Alkohol) mit 1 Mol. Alkohol; ist in alkoholfreiem Zustand rot (P., K.; AU., D.). F: 187° (AU., D.).

[3.5-Dijod-4-oxy-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{11}ONI_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 83) mit p-Toluidin (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2305). — Metallischglänzende blaue Blätter (aus Alkohol). F: 189° (Zers.) (P., M.), 190° (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205). Leicht löslich in Benzol und Essigester (P., M.).

N-p-Tolyl-isoanisaldoxim $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

[6-Oxy-3-methyl-benzal]-p-toluidin, p-Homosalicylaldehyd-p-tolylimid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) und p-Toluidin (ANSELMINO, *B.* **38**, 3991, 3996). — Gelbe Nadeln. F: 106,5°.

4-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1)-p-tolylimid $C_{18}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot(HO)C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{array}\right.$. *B.* Aus 4-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 135) und p-Toluidin (GATTERMANN, *A.* **357**, 333). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 209° bis 210°.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-p-tolylimid $C_{18}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) und p-Toluidin (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 375). Man läßt eine natronalkalische Lösung von β-Naphthol, Formaldehyd und Natriumchromat zu einer salzsauren Lösung von p-Toluidin fließen, indem man, evtl. durch Zusatz von Essigsäure, die Reaktion stets schwach sauer hält (WALTER, D. R. P. 118567; *Frdl.* **6**, 133; *C.* **1901** I, 652). — Hellgelbe Blättchen. F: 132° (F.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Benzol (W.).

3-Brom-4-oxy-naphthaldehyd-(1)-p-tolylimid $C_{18}H_{14}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. *B.* Aus 3-Brom-4-oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 148) und p-Toluidin in siedendem Alkohol (GATTERMANN, *A.* **357**, 332). — Grün und rot schimmernde Krystalle. F: 168°.

2-Äthoxy-chinon-[p-tolylimid]-(4) $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\left\langle\begin{array}{l}CH=C(O\cdot C_2H_5)\\ CH=\!=\!=\!=CH\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des 3'-Äthoxy-4'-amino-4-methyl-diphenylamins (Syst. No. 1854) in verd. Schwefelsäure mit Kaliumdichromat (JACOBSON, *A.* **369**, 13). — Rote Krystalle

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung, die in Bd. VIII, S. 56 als x.x-Dijod-salicylaldehyd angeführt ist, vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von HENRY, SHARP, *Soc.* **121** [1922], 1057.

(aus Ligroin + Chloroform). F: 137—138°. — Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit verd. Schwefelsäure p-Toluidin.

2-Oxy-chinon-[p-tolylimid]-(4)-oxim-(1) bezw. **4-p-Toluidino-o-chinon-oxim-(1)** bezw. **4'-Nitroso-3'-oxy-4-methyl-diphenylamin** $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C<\frac{CH:C(OH)}{CH==CH}>C:N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C<\frac{CH \cdot CO}{CH:CH}>C:N \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot NO$. *B.* Aus [3-Oxy-phenyl]-p-tolyl-nitrosamin (Syst. No. 1840) durch alkoh. Salzsäure bei 0° (GNEHM, VEILLON, *J. pr.* [2] **65**, 66). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 162,2°. In Alkohol, Chloroform und warmem Benzol leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich. In Alkalien leicht löslich. Wird durch siedende Natronlauge in p-Toluidin und 4-Nitroso-resorcin (Bd. VIII, S. 235) gespalten. Gibt mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade das 2-Oxy-3.6-dianilino-chinon-anil-(1)-p-tolylimid-(4) nebenstehender Formel (Syst. No. 1878).

[Formel: Ring mit OH, $C_6H_5 \cdot NH \cdot$, $:N \cdot C_6H_5$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:$, $\cdot NH \cdot C_6H_5$]

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-p-toluidin, Vanillin-p-tolylimid $C_{15}H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Säulen (aus Toluol). F: 117° (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 4388).

5-Äthoxy-2-methyl-chinon-[p-tolylimid]-(1) $C_{16}H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C<\frac{C(CH_3):CH}{CH:C(O \cdot C_2H_5)}>CO$. *B.* Man löst 2 g 5-Äthoxy-4-amino-2.4'-dimethyl-diphenylamin (Syst. No. 1855) in einem Gemisch von 12 g konz. Schwefelsäure und 120 g Wasser unter Erwärmen, trägt 4 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in 40 g Wasser, unter Kühlung ein und läßt 2 Stdn. stehen (JACOBSON, PIEPENBRINK, *B.* **27**, 2710). — Granatrote Prismen (aus Ligroin). F: 76°. Sublimierbar. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-[p-tolylimid]-(2) $C_{17}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<\frac{CO——C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}{C(OH):CH}$. Vgl. hierzu 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4<\frac{CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}{CO \cdot CH}$, Syst. No. 1874.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) bezw. **4-p-Toluidino-naphtho-chinon-(1.2)** $C_{17}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4<\frac{CO————C \cdot OH}{C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH}$ bezw. $C_6H_4<\frac{CO————CO}{C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH}$. *B.* Durch Aufkochen von 1 Tl. β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit 2 Tln. p-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH, *B.* **15**, 686). — Rote grünglänzende Nadeln. F: 246°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Wandelt sich beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° in das isomere 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4<\frac{CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}{CO \cdot CH}$ (Syst. No. 1874) um. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° in p-Toluidin und das 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphtho-chinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 300).

Verbindung $C_{34}H_{22}O_6N_4$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4) bezw. 4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2) mit Kaliumnitrit (ZINCKE, BRAUNS, *B.* **15**, 1970). Nimmt man die Darstellung in Alkohol mittels nitroser Gase vor, so erhält man weiße Krystalle, welche ein Alkoholat der roten Verbindung sind und beim Erhitzen in diese übergehen (Z., B.). — Rote Nadeln (aus Eisessig). — Wird von CrO_3 in eine in Nadeln krystallisierende Verbindung übergeführt, die bei 212—214° schmilzt. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge eine gelbe, bei 224° schmelzende Verbindung.

Verbindung $C_{34}H_{26}O_4N_4$. *B.* Beim Behandeln der roten Verbindung $C_{34}H_{22}O_6N_4$ mit Reduktionsmitteln, am besten mit K_2SO_3 (Z., B., *B.* **15**, 1971). — Blau. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Liefert mit Säuren rote, mit Alkalien grüne Salze.

Tetraacetylderivat der Verbindung $C_{34}H_{26}O_4N_4$, $C_{42}H_{34}O_8N_4$ = $C_{34}H_{22}O_4N_4(CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Kochen der trocknen blauen Verbindung $C_{34}H_{26}O_4N_4$ mit Essigsäureanhydrid (Z., B., *B.* **15**, 1971). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 190—191°.

Verbindung $C_{34}H_{22}O_4N_4$. *B.* Beim Oxydieren der blauen Verbindung $C_{34}H_{26}O_4N_4$ mit HNO_3 in essigsaurer Lösung (Z., B., *B.* **15**, 1971). — Gelbrote Nadeln. F: 260—265°. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Wird durch Reduktionsmittel in die blaue Verbindung $C_{34}H_{26}O_4N_4$ zurückverwandelt.

2 - Methoxy - naphthochinon - (1.4) - [p - tolylimid] - (4) $C_{18}H_{15}O_2N =$ $C_6H_4\langle{CO - C\cdot O\cdot CH_3 \atop C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH}$. *B.* Aus dem Silbersalz oder der alkoh. Lösung des Natriumsalzes des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimids-(4) bezw. 4-p-Toluidino-naphthochinons-(1.2) mit CH_3I (ZINCKE, BRAUNS, *B.* **15**, 1970). — Hellrote Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. — Liefert bei längerer Einw. von Salzsäure 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 300). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wieder in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4) bezw. 4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2) über. Gibt beim Kochen mit Essigsäure 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4) (Syst. No. 1874).

2 - Äthoxy - naphthochinon - (1.4) - [p - tolylimid] - (4) $C_{19}H_{17}O_2N =$ $C_6H_4\langle{CO - C\cdot O\cdot C_2H_5 \atop C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH}$. *B.* Analog der des 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimids-(4) (s. o.) (Z., B., *B.* **15**, 1970). — Rote Krystalle. F: 135—137°.

2 - Isopropyloxy - naphthochinon - (1.4) - [p - tolylimid] - (4) $C_{20}H_{19}O_2N =$ $C_6H_4\langle{CO - C\cdot O\cdot CH(CH_3)_2 \atop C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH}$. *B.* Analog der des 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimids-(4) (s. o.) (Z., B., *B.* **15**, 1970). — F: 137—139°.

3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) bezw. 3-Nitro-4-p-toluidino-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4\langle{CO - C\cdot OH \atop C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot NO_2}$ bezw. $C_6H_4\langle{CO - CO \atop C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):C\cdot NO_2}$. *B.* Entsteht, neben einer bei 222° schmelzenden gelben Verbindung, aus 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 723) und p-Toluidin (BRAUNS, *B.* **17**, 1136). — Rote Krystalle. F: 241°. Liefert mit Anilin eine bei 155° schmelzende Verbindung.

4 - Oxy - 5 oder 8 - benzoyl - naphthochinon - (1.2) - [p - tolylimid] - (2) $C_{24}H_{17}O_3N =$ [Strukturformeln: Benzolring mit $CO—C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, $C(OH):CH$ und $C_6H_5\cdot CO$ in 5-Stellung oder Benzolring mit $C_6H_5\cdot CO$ in 8-Stellung, CO, $C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, $C(OH):CH$].
Vgl. hierzu 2 oder 3-p-Toluidino-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4), Syst. No. 1875.

[d-Glykose]-p-tolylimid $C_{13}H_{19}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_{12}O_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_5$. Zur Konstitution vgl. SSOROKIN, Ж. **20**, 238; *J. pr.* [2] **37**, 317; v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **27**, 1287; IRVINE, GILMOUR, *Soc.* **93**, 1432; IRVINE, *Bio. Z.* **22**, 364.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Man kocht eine Lösung von d-Glykose (Bd. I, S. 879) und p-Toluidin in absol. Alkohol und behandelt den erhaltenen Sirup mit siedendem Essigester (I., G., *Soc.* **95**, 1548). — Nicht in sterisch reiner Form erhalten; das erhaltene Präparat ist in methylalkoholischer Lösung rechtsdrehend und zeigt infolge teilweisen Überganges in das Stereoisomere Mutarotation (I., G., *Soc.* **95**, 1548).

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus d-Glykose und p-Toluidin beim Kochen in 83%igem Alkohol (I., G., *Soc.* **95**, 1546; vgl. Ss., Ж. **20**, 222; *J. pr.* [2] **37**, 307). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: ca. 115—120°; $[\alpha]_D^{20}$: —97,6° (in Methylalkohol; c = 2,5) (I., G., *Soc.* **95**, 1547). Arbeitet man bei der Darstellung mit weniger Lösungsmittel und verwendet man zur Isolierung wasserfreie Flüssigkeiten, so erhält man Tafeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Methylalkohol); F: 117—119°; $[\alpha]_D^{20}$: —94,6° (in Methylalkohol; c = 2,5); nimmt beim Umkrystallisieren aus wäßr. Solvenzien noch $^1/_2$ Mol. Wasser auf (I., G., *Soc.* **95**, 1547). Beide Hydrate zeigen in Methylalkohol Mutarotation infolge teilweiser Umlagerung in die stereoisomere Form; der Endwert der Drehung der Nadeln in Gleichgewichtslösung betrug $[\alpha]_D^{20}$: —45,2°, der der Tafeln: —47,3° (I., G., *Soc.* **95**, 1547). Durch Kochen mit Essigester gehen beide Hydrate zum größten Teil in die rechtsdrehende stereoisomere Form über (I., G., *Soc.* **95**, 1546). Verbindet sich mit HCN zu [d-Glykose]-p-tolylimid-hydrocyanid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ (S. 968) (v. M., P., STR., *B.* **27**, 1288).

[d-Galaktose]-p-tolylimid $C_{13}H_{19}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_{12}O_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_5$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97** [1910], 1450. — *B.* Beim Erwärmen von d-Galaktose mit p-Toluidin und 90%igem Alkohol (SSOROKIN, Ж. **20**, 224; *J. pr.* [2] **37**, 309). — Nadeln. Linksdrehend; bräunt sich oberhalb 130°, schmilzt gegen

139° unter Zersetzung; sehr schwer löslich in heißem 90%igem Alkohol (S.). Verbindet sich mit HCN zu [d-Galaktose]-p-tolylimid-hydrocyanid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (S. 969) (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **27**, 1288).

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure-p-toluidid, Form-p-toluidid $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure-di-p-toluidid beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin (HÜBNER, RUDOLPH, *A.* **209**, 372). Beim Kochen von p-Toluidin mit Ameisensäure (TOBIAS, *B.* **15**, 2446). Aus äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Formamid in Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 830). — Nadeln. F: 45° (HÜ., R.), 52° (T.), 53° (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2080). Zersetzt sich beim Destillieren (B., W.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser (HÜ., R.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 43. — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* **12**, 502). Form-p-toluidid liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre (neben p-Toluidin) p-Tolunitril (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1006). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401. — $NaC_8H_8ON + H_2O$. Blättchen (T.). — AgC_8H_8ON. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* **13**, 527). — $2C_8H_9ON + HBr + 2CuBr$. Farblose Prismen (COMSTOCK, *Am.* **20**, 79). — $Hg(C_8H_8ON)_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g Form-p-toluidid und 14 g $HgBr_2$ in 40 ccm 95%igem Alkohol mit der Lösung von 1,7 g Natrium in 40 ccm Alkohol und fällt nach dem Umschütteln durch das gleiche Volumen Wasser (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **18**, 545). Nadeln (aus Wasser). — $ClHgC_8H_8ON$. *B.* Aus $Hg(C_8H_8ON)_2$ in Benzol und Benzoylchlorid (WH., MC F.). Nadeln (aus Wasser).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-formamidin $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt ein Gemisch von Form-p-toluidid (s. o.) und Anilin oder von Formanilid (S. 230) und p-Toluidin mit PCl_3 (WHEELER, *Am.* **19**, 367). Aus dem Isoformanilid-O-äthyläther (S. 235) und p-Toluidin oder aus dem Isoform-p-toluidid-O-äthyläther (s. u.) und Anilin in Äther (WH., JOHNSON, *B.* **32**, 36). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86°; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Petroläther, unlöslich in Wasser (WH., J.).

N-p-Tolyl-N'-cyan-formamidin $C_9H_9N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:N \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus Isoform-p-toluidid-O-methyläther und Cyanamid in Äther (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 520). — Prismen (aus Alkohol). F: 176—177°.

Thioameisensäure-p-toluidid, Thioform-p-toluidid $C_8H_9NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHS$. *B.* Aus Form-p-toluidid und P_2S_5 (SENIER, *B.* **18**, 2295). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173,5°.

Ameisensäure-[methyl-p-toluidid], N-Methyl-[form-p-toluidid] $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Man löst 13,5 g Form-p-toluidid in wenig Alkohol, versetzt mit 15 g Methyljodid und dann mit einer sehr konzentrierten alkoholischen Lösung von 5,6 g KOH (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2080). — Prismen. F: 30°. Kp: 273—277°.

N-p-Tolyl-formiminomethyläther, Isoform-p-toluidid-O-methyläther $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Form-p-toluidids und CH_3I (COMSTOCK, CLAPP, *Am.* **13**, 527). Wird in geringer Menge erhalten, wenn man 5 g p-Tolylisocyanid mit einer Lösung von 1 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt, das beim Erkalten sich ausscheidende N.N'-Di-p-tolyl-formamidin abfiltriert und das Filtrat in viel Wasser gießt (SMITH, *Am.* **18**, 378). — Wohlriechendes Öl. Kp_{761}: 216—218° (CO., CL.).

N-p-Tolyl-formiminoäthyläther, Isoform-p-toluidid-O-äthyläther $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 5 g p-Tolylisocyanid mit der Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol auf 120° im geschlossenen Rohr (SMITH, *Am.* **18**, 377). Aus dem Silbersalz des Form-p-toluidids und Äthyljodid in Äther (WHEELER, JOHNSON, *B.* **32**, 37). — Schmilzt bei 8° zu einer angenehm riechenden Flüssigkeit (S.). Kp_{746}: 231—232° (S.). Kp: 239—240° (WH., J.). — Salzsäure erzeugt salzsaures N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (s. u.) (S.).

N.N'-Di-p-tolyl-formamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Orthoameisensäureester und p-Toluidin (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 474). Aus salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) und p-Toluidin in Benzol (DAINS, *B.* **35**, 2500). Aus Form-p-toluidid und P_2S_5, neben Thioform-p-toluidid, sowie aus diesem letzteren bei der Destillation im Vakuum (SENIER, *B.* **18**, 2296). Eine weitere Bildung s. o. im Artikel N-p-Tolyl-formiminomethyläther. — Prismen (aus Alkohol). F: 141° (W.; S.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (S.), leicht löslich in heißem Ligroin (W.). 50 ccm einer bei 16° gesättigten Lösung in Petroläther enthalten 0,0507 g (ZWINGENBERGER, W., *J. pr.* [2] **57**, 226). — Hydrochlorid. Löslich in Wasser, unlöslich

in Salzsäure (S.). — Pikrat $C_{15}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 211° (Z., W.). — $2C_{15}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. F: 211° (Z., W.).

N-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-formamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-formamidin und Methyljodid (LANDER, *Soc.* **85**, 996). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 68—69°.

Isothioform-p-toluidid-S-äthyläther $C_{10}H_{13}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 5 g p-Tolylisocyanid mit 2,5 g Äthylmercaptan im geschlossenen Rohr auf 100° (SMITH, *Am.* **18**, 377). — Flüssig. Kp: 250—252°. — Salzsäure erzeugt salzsaures N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (S. 919).

Essigsäure-p-toluidid, Acet-p-toluidid $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von p-Toluidin mit Eisessig in äquimolekularem Verhältnis (RICHE, BÉRARD, *C. r.* **57**, 57; *A.* **129**, 80; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 74; vgl. auch STÄDELER, ARNDT, *J.* **1864**, 426). Aus äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3481). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Acetamid (KELBE, *B.* **16**, 1200). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Äthylacetat auf 1 Mol.-Gew. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot MgI$ (hergestellt aus p-Toluidin und Methylmagnesiumjodid in Äther) in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832). — Krystallisiert aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in monoklin-prismatischen Krystallen, bei rascher Ausscheidung in rhombisch-bipyramidalen Nadeln (PANEBIANCO, *G.* **8**, 427; *J.* **1878**, 678; vgl. SLIJPER, *Z. Kr.* **45**, 406; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 399). F: 145° (R., BÉR.), 145,5° (ST., ARNDT), 147° (KE.; SL.), 153° (FEITLER, *Ph. Ch.* **4**, 76). Sublimierbar (ST., ARNDT). Kp: 306° (BEI., KU.). D^{15}: 1,212 (SL.). 1000 Tle. Wasser lösen bei 6,5° 0,56 Tle. (ST., ARNDT), bei 22° 0,886 Tle. (BEI., KU.), bei 25° 1,2 Tle. (HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 288); 1000 Tle. absol. Alkohol lösen bei 25° 101,8 Tle. (HOLL., ANT.). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke bei 25°: HOLL., ANT. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, löslich in Äther (ST., ARNDT; R., BÉR.), unlöslich in Ligroin (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2269). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, PELZER, *Ph. Ch.* **23**, 455. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1174,31 Cal. (SWARTS, *C.* **1909** I, 1989; *R.* **28**, 163). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 4-Acetamino-benzoesäure (A. W. HOFMANN, *B.* **9**, 1302; KAISER, *B.* **18**, 2942). Beim Einleiten eines Gemisches von Chlor und trocknem Kohlendioxyd in eine gekühlte Lösung von Acet-p-toluidid in Eisessig entsteht 3-Chlor-4-acetamino-toluol (S. 989) (LELLMANN, *B.* **24**, 4111; vgl. WROBLEWSKI, *A.* **168**, 196; LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 309; CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 792). Beim Chlorieren mit $NaClO_3$ und Salzsäure in Eisessig entsteht zunächst gleichfalls 3-Chlor-4-acetamino-tolnol (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2506), das bei weiterer Reaktion in 3.5-Dichlor-, dann in 2.3.5-Trichlor-4-acetamino-toluol übergeht (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1337; vgl. LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 321). 2.3.5-Trichlor-4-acetamino-toluol bildet auch das Produkt der Einw. eines Gemisches aus 50 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 30 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf Acet-p-toluidid (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 28; vgl. auch VERDA, *G.* **32** II, 21). Schüttelt man Acet-p-toluidid mit einer Kaliumdicarbonat enthaltenden KOCl-Lösung, so entsteht N-Chlor-[acet-p-toluidid] (S. 981) (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 791). Analog der C- bezw. N-Chlorierung verläuft die C- bezw. N-Bromierung des Acet-p-toluidids (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 153; CLAUS, STEINBERG, *B.* **16**, 913 Anm.; KUNCKELL, *B.* **41**, 4111; MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 28). Über die Einw. eines Gemisches von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure auf Acet-p-toluidid vgl. MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 28. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Acet-p-toluidid entsteht N-Nitroso-[acet-p-toluidid] (S. 984) (O. FISCHER, *B.* **10**, 959). Beim Nitrieren von Acet-p-toluidid mit Salpetersäure (D: 1,475) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 23) in Eisessig (COSACK, *B.* **13**, 1088) entsteht 3-Nitro-4-acetamino-toluol (S. 1002). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure, gelöst im doppelten Gewicht Schwefelsäure, in eine Lösung von Acet-p-toluidid in der vierfachen Menge Schwefelsäure unter Eiskühlung entsteht 3-Nitro-4-acetamino-toluol; nitriert man in Gegenwart von 10—20 Tln. Schwefelsäure, so erhält man 2-Nitro-4-acetamino-toluol und 3-Nitro-4-acetamino-toluol (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 264). Trägt man Acet-p-toluidid bei höchstens 5° (NIEMENTOWSKI, *B.* **19**, 717) in Salpetersäure von 49° Bé ein, so gelangt man zu 3.5-Dinitro-4-acetamino-toluol (BEI., KUH., *A.* **158**, 341). Geschwindigkeit der Zersetzung des Acet-p-toluidids durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401. Bei der Einw. von PCl_5 auf Acet-p-toluidid entsteht zunächst wahrscheinlich N-p-Tolyl-acetamidchlorid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CCl_2\cdot CH_3$, das sich bei Zutritt von Luft sofort zersetzt und das (gleichfalls nicht rein isolierbare) N-p-Tolyl-acetimidchlorid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot CH_3$ liefert, welches beim Erhitzen das salzsaure Salz einer Base $C_{18}H_{19}N_2Cl$ (S. 921) gibt (WALLACH, FASSBENDER, *A.* **214**, 202). Beim Kochen von Acet-p-tolnidid mit Methyljodid und Ag_2O in Benzol wird N-Methyl-acet-p-toluidid gebildet (LANDER, *Soc.* **79**, 696). Bei 15—20-stdg. Erhitzen mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht Diäthyl-p-toluidin (S. 904) (R., BÉR.). Beim Kochen mit Äthyljodid und Ag_2O in Benzol entsteht N-p-Tolyl-acetiminoäthyläther (LANDER). Acet-p-toluidid gibt beim

Erhitzen mit Kaliumcarbonat und Brombenzol in Gegenwart von Kupferjodür N-Phenyl-[acet-p-toluidid] (GOLDBERG, SISSOEFF, *B.* **40**, 4543). Gibt mit Benzidin und Schwefel verschmolzen einen gelben Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 166865; *C.* **1906** I, 520). — Acet-p-toluidid ist nicht giftig; Hunden oder Kaninchen eingegeben, geht es in den Harn als 4-Acetamino-benzoesäure über (JAFFÉ, HILBERT, *H.* **12**, 308).

$C_9H_{11}ON + CH_3\cdot ONa$ (COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 93). — $C_9H_{11}ON + C_2H_5\cdot ONa$ (COH., ARCH.). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Ziemlich beständige Nadeln (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 44). — $C_9H_{11}ON + AlCl_3$ (PERRIER, *C. r.* **119**, 90; *Bl.* [3] **11**, 926).

Verbindung $C_{18}H_{19}N_2Cl$ [1]). *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen des Reaktionsproduktes, das man aus Acet-p-toluidid und PCl_5 erhält (WALLACH, FASSBENDER, *A.* **214**, 203). — Tafeln (aus Alkohol). F: 71—72°. — Zerfällt mit Wasser in HCl, Essigsäure, Acet-p-toluidid und N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin. Mit Anilin entsteht N-Phenyl-N'-p-tolyl-acetamidin (s. u.). — $2C_{18}H_{19}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle (aus alkoh. Salzsäure).

N-p-Tolyl-acetamidin $C_9H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetonitril und salzsaurem p-Toluidin im geschlossenen Rohr bei 170° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1757; B., *A.* **184**, 358). — Dünne prismatische Tafeln (aus Äther durch Petroläther). F: 95,5—96°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther. — Oxalat $C_9H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $2C_9H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-acetamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen von 80 g Thioacetanilid (S. 245) mit 76 g salzsaurem p-Toluidin auf 120—130° (v. PECHMANN, *B.* **28**, 873). Beim Erhitzen von 60 g Thioacet-p-toluidid (S. 922) mit 46 g salzsaurem Anilin (v. P.). — Säulen (aus Äther-Ligroin). F: 82—83° (v. P.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 146—147° (v. P.). — $2C_{15}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (WALLACH, FASSBENDER, *A.* **214**, 207).

N-o-Tolyl-N'-p-tolyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Isothioacet-p-toluidid-S-äthyläther (S. 923) und o-Toluidin, sowie aus Isothioacet-o-toluidid-S-äthyläther (S. 794) und p-Toluidin (MARCKWALD, *A.* **286**, 355; vgl. WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 148). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 144—145° (M.).

N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. S. 922.

Chloressigsäure-p-toluidid, Chloracet-p-toluidid $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloressigsäurechlorid und p-Toluidin (TOMMASI, *Bl.* [2] **19**, 400) in äther. Lösung (P. MEYER, *B.* **8**, 1154). Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure auf 80—90° (ECKENROTH, DONNER, *B.* **23**, 3287). Bei der Einw. von P_2O_5 auf Chloressigsäure und p-Toluidin (GROTHE, *Ar.* **238**, 589). Aus Glykolsäure-p-toluidid (S. 960) und PCl_5 in Chloroform, analog dem o-Derivat (S. 793) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 65). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 161,5° (MEY.; B., W.), 162° (T.; E., D.), 164° (G.). Sublimiert bei 110° (T.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in siedendem Wasser (MEY.). — Beim Erhitzen mit mäßig konzentriertem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Diglykolamidsäure-di-p-toluidid (S. 979) (MEY.). Wendet man konzentriertestes alkoholisches Ammoniak an und erhitzt unter Verschluß auf 50—60°, so wird neben Diglykolamidsäure-di-p-toluidid Glycin-p-toluidid (S. 978) gebildet (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 916). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloracet-p-toluidid mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali entstehen 1.4-Di-p-tolyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) und Äthoxyessigsäure-p-toluidid (S. 960) (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 434).

Dichloressigsäure-p-toluidid, Dichloracet-p-toluidid $C_9H_9ONCl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus p-Toluidin und der (aus Chloral, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat entstehenden) Verbindung $C_4H_3O_2N_2Cl_3$ (Bd. III, S. 36) oder aus Chloralhydrat, KCN und salzsaurem Toluidin (ČECH, *B.* **10**, 879). Entsteht neben 2.3.4-Trichlor-6-methyl-chinolin beim Behandeln von saurem malonsauren p-Toluidin mit PCl_5 (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2980). — Schuppen (aus Äther). F: 153° (Č.), 152—153° (R., Ho.). Sublimiert unzersetzt in Nadeln (Č.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, sehr leicht in absol. Alkohol (R., Ho.). — Krystallisiert unverändert aus heißen Säuren (Č.). Beim Erhitzen mit p-Toluidin unter Luftzutritt entsteht 5-Methyl-isatin-[p-tolylimid]-(3) (Syst. No. 3221), unter Luftabschluß 3-p-Tolylamino-5-methyl-oxindol $CH_3\cdot C_6H_3<^{CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}_{NH}>CO$ (Syst. No. 3427) (HELLER, *A.* **332**, 248, 260).

[1]) Wird nach dem für die 4. Auflage dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] von v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS (*B.* **60**, 93) $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot N(CCl:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ formuliert.

Trichloressigsäure-p-toluidid, Trichloracet-p-toluidid $C_9H_8ONCl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. *Darst.* Man erhitzt Trichloressigsäure mit der berechneten Menge $POCl_3$ bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung, verdünnt dann mit Benzol und fügt p-Toluidin bis zum Aufhören der Erwärmung hinzu (HELLER, *A.* **332**, 264; vgl. auch JUDSON, *B.* **3**, 784). — Blätter (aus Alkohol + Wasser). F: 113°; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, heißem Ligroin (H., *A.* **332**, 264). — Reagiert mit Anilin unter Bildung von N-Phenyl-N'-p-tolyl-oxamid (H., *A.* **332**, 252, 267). Mit p-Toluidin entsteht Oxalsäure-di-p-toluidid (H., *A.* **332**, 251, 265).

Eine andere Verbindung $C_9H_8ONCl_3$, die von CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 215, als Trichloracet-p-toluidid beschrieben wurde, s. S. 901.

Bromessigsäure-p-toluidid, Bromacet-p-toluidid $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Bromessigsäurebromid und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Benzol (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 433). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in heißem absol. Alkohol.

Thioessigsäure-p-toluidid, Thioacet-p-toluidid $C_9H_{11}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Aus N-p-Tolyl-acetamidin und CS_2 oder aus N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin und H_2S (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1759). Durch Einw. von H_2S auf das nicht näher beschriebene N-p-Tolyl-acetimidchlorid (WALLACH, PANNES, *B.* **13**, 529; vgl. W., *A.* **214**, 203). Beim Schmelzen von 1 Tl. Acet-p-toluidid mit $^2/_5$ Tln. P_2S_5 (in kleinen Portionen) (JACOBSON, NEY, *B.* **22**, 906). — Prismen (aus Alkohol durch Wasser). Schmeckt sehr bitter (B., T.). F: 127,5—128° (B., T.), 131° (J., N.; vgl. auch W., P.).

Essigsäure-[methyl-p-toluidid], N-Methyl-[acet-p-toluidid] $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-toluidin und Essigsäureanhydrid (THOMSEN, *B.* **10**, 1583). — Blätter (aus Äther-Alkohol). F: 83°; Kp: 283° (TH.). Reichlich löslich in heißem Ligroin (Unterschied von Acet-p-toluidid) (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2269). — Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin (S. 1012) (N., L.).

Essigsäure-[äthyl-p-toluidid], N-Äthyl-[acet-p-toluidid] $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-p-toluidin und Essigsäureanhydrid (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2271). — Flüssig. Kp: ca. 258°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Salpetersäure Äthyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin (S. 1012).

Essigsäure-[phenyl-p-toluidid], N-Phenyl-[acet-p-toluidid], 4-Methyl-N-acetyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Phenyl-p-toluidin in Benzol (BONNA, *A.* **239**, 57). Durch Erhitzen von Acet-p-toluidid mit Kaliumcarbonat und Brombenzol in Gegenwart von Kupferjodür (GOLDBERG, SISSOEFF, *B.* **40**, 4544). — Nadeln (aus Alkohol). F: 51° (B.), 52° (G., S.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, schwer in Chloroform (B.). — Bei der Einw. von 2 At.-Gew. Bromdampf auf 1 Mol.-Gew. N-Phenyl-[acet-p-toluidid] entsteht ein Monobromderivat $C_{15}H_{14}ONBr$ [Tafeln (aus Ligroin); F: 72°] (B.).

Essigsäure-[(2.4-dinitro-phenyl)-p-toluidid], [N-[2.4-Dinitro-phenyl]-[acet-p-toluidid], 2'.4'-Dinitro-4-methyl-N-acetyl-diphenylamin $C_{15}H_{13}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-4-methyl-diphenylamin und Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 32). — Farblose Prismen. F: 141—142°. In den meisten Mitteln sehr leicht löslich, weniger in Äther und CS_2, unlöslich in Ligroin.

Essigsäure-di-p-tolyl-amid, Acetyl-p.p-ditolylamin, 4.4'-Dimethyl-N-acetyl-diphenylamin $C_{16}H_{17}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p.p-Ditolylamin und Acetylchlorid (GERBER, *B.* **6**, 446). — Prismatische Krystalle. F: 85°.

Methylen-bis-[acet-p-toluidid], Bis-[acetyl-p-toluidino]-methan $C_{19}H_{22}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)]_2CH_2$. *B.* Durch Kochen von Di-p-toluidino-methan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 119 Anm.; H., *B.* **37**, 3117). — Zeigt in Wasser die geringste Löslichkeit bei 35°.

N-p-Tolyl-acetiminoäthyläther, Isoacet-p-toluidid-O-äthyläther $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Acet-p-toluidid mit Äthyljodid und Ag_2O in Benzol (LANDER, *Soc.* **79**, 696). — Flüssig. Kp_{12}: 125—130°; Kp_{760}: 232°.

N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluidin und Essigsäure mit PCl_3 (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 415; *J. pr.* [1] **97**, 274; *C. r.* **62**, 733; *Proceed. Roy. Soc. London* **15**, 59). Aus Acetonitril und salzsaurem Toluidin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* **184**, 364). Aus dem nicht rein isolierten N-p-Tolyl-acetimidchlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot CH_3$ und p-Toluidin (WALLACH, FASSBENDER, *A.* **214**, 203). Durch Erhitzen von Acet-p-toluidid mit salzsaurem p-Toluidin (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 148). Aus Isothioacet-p-toluidid-S-äthyläther und p-Toluidin

(WA., WÜ.). Entsteht neben Malonsäure-di-p-toluidid (S. 933) bei der Einw. von p-Toluidin auf Brompropiolsäure (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3307). Durch Erwärmen von 1.3-Di-p-tolyl-4.5-dioxo-2-methylen-imidazoltetrahydrid (Syst. No. 3588) mit alkoh. Kalilauge, neben Kaliumoxalat (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 618). — Nadeln. F: 119—120° (M., K.), 119,5° bis 120,5° (WA., FA.), 120° (WA., WÜ.), 121—121,5° (B.; v. P., A.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (M., K.). — $C_{16}H_{18}N_2 + HCl$. F: 198—200° (M., K.). — $2C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (B.). Hellgelb; ungemein schwer löslich in wäßr. Alkohol (WA., F.).

N-[α-Chlor-vinyl]-N.N'-di-p-tolyl-acetamidin $C_{18}H_{19}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot N(CCl{:}CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Vgl. die Anmerkung auf S. 921.

N.N'-Di-p-tolyl-bromacetamidin $C_{16}H_{17}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CH_2Br) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Kaliumoxalat bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1.3-Di-p-tolyl-4.5-dioxo-2-brommethylen-imidazoltetrahydrid (Syst. No. 3588) mit alkoh. Kali (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 619). — Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 160° und schmilzt bei 166—167°. Löslich in verd. Säuren. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. F: 148°.

Isothioacet-p-toluidid-S-äthyläther $C_{11}H_{15}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(S \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioacet-p-toluidid, Natriumäthylat und Äthylbromid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 147). — Flüssig. Kp: 271—273°.

Diacetyl-p-toluidin, N-p-Tolyl-diacetamid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 15 Tln. p-Tolylsenföl mit 11 Tln. Essigsäureanhydrid auf 170—180° (KAY, *B.* **26**, 2852). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 25 g Acet-p-toluidid mit 30 g Acetylchlorid auf 170—190° (KAY, *B.* **26**, 2854). Entsteht als Hauptprodukt neben Acet-p-toluidid bei 1-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 537). — Farblose Krystalle. F: 48° (ZEISER, *B.* **28**, 1665 Anm.; S.). Kp_{11}: 153,5—154,5°; Kp_{15}: 160—161°; Kp_{30}: 177,5—178,5°; Kp_{100}: 211,5—212° (K.); Kp_{22-23}: 167—168° (S.).

Propioneäure-p-toluidid, Propion-p-toluidid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Propionsäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ (hergestellt aus p-Toluidin und $CH_3 \cdot MgI$ in Äther) in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832). — Tafeln (aus Benzol). F: 123° (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2270), 126° (BISCHOFF, *A.* **279**, 172). Schwer löslich in Ligroin und in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol (BI., WA.). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401.

α-Chlor-propionsäure-p-toluidid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Chlor-propionylchlorid und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 92). Bei stärkerem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Milchsäure-p-toluidid mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 mit oder ohne Lösungsmittel (Benzol) (BI., WA.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 124° (BI., WA.), 108° (WOLFFENSTEIN, ROLLE, *B.* **41**, 736). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol (BI., WA.).

β-Chlor-propionsäure-p-toluidid $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. F: 120° (WOLFFENSTEIN, ROLLE, *B.* **41**, 736).

α.α-Dichlor-propionsäure-p-toluidid $C_{10}H_{11}ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben α-Chlor-propionsäure-p-toluidid (s. o.) aus 1 Mol.-Gew. Milchsäure-p-toluidid und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 93). — Blättchen (aus verd. Alkohol und aus Ligroin). F: 84—86°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

α-Brom-propionsäure-p-toluidid $C_{10}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionylbromid und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2921). — Blättchen (aus $CHCl_3$). F: 125°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Chloroform und Alkohol.

Propionsäure-[methyl-p-toluidid], N-Methyl-[propion-p-toluidid] $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methyl-p-toluidin mit Propionsäureanhydrid (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2270). — Flüssig. Kp: 266—269°.

Propionsäure-[äthyl-p-toluidid], N-Äthyl-[propion-p-toluidid] $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Äthyl-p-toluidin mit Propionylchlorid (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2271). — Flüssig. Kp: 268—271°.

Buttersäure-p-toluidid, Butyr-p-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Buttersäure und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160° bis 190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Nadeln (aus Wasser). F: 73—74° (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 323), 74° (ROB.), 74—75° (DAVIS, *Soc.* **95**, 1398). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: D., *Soc.* **95**, 1401.

α-Chlor-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 98° (WOLFFENSTEIN, ROLLE, *B.* **41**, 736).

β-Chlor-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. F: 115° (W., R., *B.* **41**, 736).

γ-Chlor-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. F: 95° (W., R., *B.* **41**, 737).

α-Brom-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Brom-butyrylbromid und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2925). — Gipsähnliche Prismen (aus Alkohol). F: 92,5°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroin.

α.β-Dibrom-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}ONBr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonsäure-p-toluidid und Brom in Chloroform (FICHTER, PREISWERK, *J. pr.* [2] **74**, 319). — Weiße Nädelchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 171°.

Isobuttersäure-p-toluidid, Isobutyr-p-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobuttersäure und p-Toluidin unter Zusatz von etwas P_2O_5 (BISCHOFF, *A.* **279**, 173). — Blätter (aus Benzol). F: 109° (B.). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge: DAVIS, *Soc.* **95**, 1401.

α-Brom-isobuttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Brom-isobutyrylbromid und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2929). — Prismen (aus Alkohol). F: 90°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Chloroform, Äther, Alkohol, Benzol.

n-Valeriansäure-p-toluidid, n-Valer-p-toluidid $C_{12}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Valeriansäure und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72°.

Isovaleriansäure-p-toluidid, Isovaler-p-toluidid $C_{12}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus einem Gemisch gleicher Mengen von p-Toluidin und Isovaleriansäure bei Gegenwart von PCl_3 (Ausbeute 90% der Theorie) (MAFFEZZOLI, *C.* **1902** II, 504). — Tafeln (aus viel siedendem Wasser). F: 98° (M.), 110° (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 324). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

α-Brom-isovaleriansäure-p-toluidid $C_{12}H_{16}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. F: 124° (BISCHOFF, PÄPKE, *B.* **31**, 3237).

n-Capronsäure-p-toluidid, n-Capron-p-toluidid $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Capronsäure und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75°.

β-Methyl-n-valeriansäure-p-toluidid, β-Methyl-β-äthyl-propionsäure-p-toluidid $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 15-stdg. Kochen der inakt. β-Methyl-β-äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332) mit p-Toluidin (BENTLEY, *Soc.* **67**, 268). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75°.

α.β-Dimethyl-buttersäure-p-toluidid, Methylisopropylessigsäure-p-toluidid $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Chlorid der Methyl-isopropyl-essigsäure und p-Toluidin (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 17). — Nadeln. F: 103—104°.

Önanthsäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Önanthsäure und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). Beim Erhitzen des n-Hexyl-p-tolyl-ketoxims (Bd. VII, S. 342) mit der 4-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (KIPPING, RUSSELL, *Soc.* **67**, 506). — Tafeln (aus verd. Alkohol); Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 78—79° (K., RU.), 80° (RO.). Mäßig löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (K., RU.).

Isoamylessigsäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylessigsäurechlorid (Bd. II, S. 342) mit p-Toluidin bei Gegenwart von Natronlauge (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 324). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°.

Äthylisopropylessigsäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthyl-isopropyl-essigsäure und p-Toluidin (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **77**, 94). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122,5—123°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien.

Methylisobutylessigsäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen der Methyl-isobutyl-essigsäure (Bd. II, S. 345) mit der $2^1/_2$-fachen Menge p-Toluidin (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* **67**, 512). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol, schwer in kaltem Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser.

n-Caprylsäure-p-toluidid $C_{15}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Caprylsäure (Bd. II, S. 347) und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160° bis 190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 67°.

Pelargonsäure-p-toluidid $C_{16}H_{25}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pelargonsäure (Bd. II, S. 352) und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160° bis 190° (R., *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°.

Caprinsäure-p-toluidid $C_{17}H_{27}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Caprinsäure (Bd. II, S. 355) und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (R., *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

Diisobutylessigsäure-p-toluidid $C_{17}H_{27}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Diisobutylessigsäurechlorid (Bd. II, S. 357) und p-Toluidin (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 63). — Nadeln (aus Ligroin). F: 140—141°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol.

Undecansäure-p-toluidid, „Undecylsäure"-p-toluidid $C_{18}H_{29}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Undecansäure (Bd. II, S. 358) mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 354). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Undecansäure und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75° (B.), 67° (R.).

Laurinsäure-p-toluidid $C_{19}H_{31}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Laurinsäure (Bd. II, S. 359) und p-Toluidin auf 170° (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1122; ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—83° (G.), 81° (R.).

Myristinsäure-p-toluidid $C_{21}H_{35}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Myristinsäure (Bd. II, S. 365) und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160° bis 190° (R., *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93°.

Palmitinsäure-p-toluidid $C_{23}H_{39}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Palmitinsäure und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (R., *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96°.

Stearinsäure-p-toluidid $C_{25}H_{43}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Stearinsäure und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (R., *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

Acrylsäure-p-toluidid $C_{10}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Acrylsäurechlorid und p-Toluidin in Benzol (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 183). — Krystalle. F: 141°.

Crotonsäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der Komponenten (FICHTER, PREISWERK, *J. pr.* [2] **74**, 318). — Krystalle (aus Benzol). F: 132°.

Allylessigsäure-p-toluidid $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen der Allylessigsäure (Bd. II, S. 425) mit etwas überschüssigem p-Toluidin (FICHTER, PFISTER, *B.* **37**, 2000). — Rhombenförmige Krystallkomplexe (aus Benzol); Nadeln (aus Petroläther). F: 81,5°; Kp_{16}: 205°.

β-Äthyl-acrylsäure-p-toluidid, Propylidenessigsäure-p-toluidid $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (FI., PF., *B.* **37**, 2000). — Krystallbündel (aus 50%iger Essigsäure). F: 110°. Kp_{20}: 230—235°.

β-Äthyliden-propionsäure-p-toluidid $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Analog den beiden vorhergehenden Verbindungen (FI., PF., *B.* **37**, 2000). — Blätter (aus heißem Wasser). F: 106°.

β.β-Dimethyl-acrylsäure-p-toluidid $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. Flache Nadeln. F: 102° (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 325).

β-Allyl-propionsäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen der β-Allyl-propionsäure (Bd. II, S. 434) mit etwas überschüssigem p-Toluidin (FICHTER, PFISTER, *B.* **37**, 2000). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75°. Kp_{14}: 220°.

β-Propyl-acrylsäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (FI., PF., *B.* **37**, 2000). — Nädelchen (aus Benzol). F: 125°. Kp_{12}: 205—215°.

γ-Äthyliden-buttersäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Analog den beiden vorhergehenden Verbindungen (FI., PF., *B.* **37**, 2000). — Nadeln (aus Benzol). F: 103°. Kp_{12}: 200—205°.

β-Propyliden-propionsäure-p-toluidid, Hydrosorbinsäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (FI., PF., *B.* **37**, 2000). — Blätter (aus Petroläther). F: 95,5°.

β-Äthyliden-isobuttersäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. Blättchen. F: 73° (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 326).

β.β-Diäthyl-acrylsäure-p-toluidid $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen der β.β-Diäthyl-acrylsäure (Bd. II, S. 447) mit p-Toluidin (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4713). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 95°. Kp_{15}: 210—215°.

n-Amyl-propiolsäure-p-toluidid $C_{15}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C:C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amyl-propiolsäure-chlorid (Bd. II, S. 487) und p-Toluidin in absol. Äther (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **29**, 657; M., D. R. P. 132802; *C.* **1902** II, 169). — Krystalle (aus Benzol). F: 68° (M., D., *C. r.* **132**, 989).

Isolauronolsäure-p-toluidid, β-Campholytsäure-p-toluidid $C_{16}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Aus p-Toluidin und dem Anhydrid oder Chlorid der Isolauronolsäure (Bd. IX, S. 59) analog dem Isolauronolsäure-anilid (S. 261) (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 232). — F: 114°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Pulegensäure-p-toluidid $C_{17}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_6(CH_3):C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Pulegensäure (Bd. IX, S. 68) mit p-Toluidin unterhalb 200° (BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 311). — Farblose Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 143°.

p-Tolylamidin der rechtsdrehenden α-Campholensäure $C_{17}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_5H_4(CH_3)_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4 g Nitril der rechtsdrehenden α-Campholensäure (Bd. IX, S. 72) mit 3 g salzsaurem p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 250° (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* **18**, 1633). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 114—115°.

Benzoesäure-p-toluidid, Benz-p-toluidid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und Benzoylchlorid (JAILLARD, *C. r.* **60**, 1097; *Z.* **1865**, 400; HÜBNER, KELBE, *A.* **208**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (SLIJPER, *Z. Kr.* **45**, 408; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 166). F: 157° (SL.), 158° (WALLACH, *A.* **214**, 217). Kp: 232° (J.). D^{15}: 1,202 (SL.). Unlöslich in Wasser (J.; H., K.); 1 Tl. löst sich in 23,70 Tln. absol. Alkohol bei 18,5° (BAUM, *B.* **37**, 2955). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4-Benzamino-benzoesäure (BRÜCKNER, *A.* **205**, 128).

Benz-p-toluidid-chlorojodid $C_{14}H_{13}NClI = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CClI\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-p-Tolyl-benzimidchlorid in Petroläther und trocknem HJ (LANDER, LAWS, *Soc.* **85**, 1696; *P. Ch. S.* No. 285). — Zersetzungspunkt: 130°.

N-p-Tolyl-benzamidin $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben N.N'-Di-p-tolyl-benzamidin beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Toluidin auf 220—240° (BERNTHSEN, *A.* **184**, 355). Bei mehrtägigem Kochen von 2 Mol.-Gew. Benzonitril mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und 2 At.-Gew. Natrium in absol. Äther (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 126). Zur Reinigung stellt man das Oxalat dar (B.; L.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 99—99,5° (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol (B.). — Acetat. Krystalle (B.). — Oxalat. Nadeln. F: 167° (L.). In Alkohol ziemlich leicht, in Wasser etwas weniger, in Äther kaum löslich (B.). — $2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (B.).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin $C_{20}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. trocknes Benz-p-toluidid mit 10 Tln. PCl_5, verdunstet das Produkt im Vakuum und erwärmt den in niedrigsiedendem Ligroin gelösten Rückstand mit 9—10 Tln. Anilin; man verjagt dann das Ligroin, wäscht den Rückstand mit verd. Salzsäure, kocht ihn dann mit 30 Tln. Wasser und 1/2 Tl. konz. Schwefelsäure und fällt mit Ammoniak (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1701; **28**, 871; MARCKWALD, *A.* **286**, 356). In analoger Weise aus 10 Tln. Benzanilid, 11 Tln. PCl_5 und 10—11 Tln. p-Toluidin (v. P., *B.* **27**, 1701). Entsteht durch Reduktion der in Alkohol gelösten beiden isomeren Phenyl-p-tolyl-benzoxyamidine (Syst. No. 1932 u. 1933) mit SO_2 (LEY, HOLZWEISSIG, *B.* **36**, 23). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 131—132° (M.), ca. 134° (L., H.) zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 133° (M.), 135—136° (L., H.) klar wird. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol (M.). — Das salzsaure Salz zerfällt beim Kochen mit Wasser (v. P., *B.* **27**, 1701) sowie bei der Spaltung mit Salzsäure (M.) in Benzanilid, Benz-p-toluidid, Anilin und p-Toluidin. — $C_{20}H_{18}N_2 + HCl$. Nadeln. F: ca. 237° (M.), 243—244° (L., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). Leitfähigkeit: L., H. — $C_{20}H_{18}N_2 + HNO_3$. Kryställchen. F: 144° (Zers.) (M.). — Pikrat $C_{20}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen. F: 195°; sehr schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol (M.). — $2C_{20}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Flocken (L., H.).

Verbindung $C_{27}H_{24}ON_2S$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin (s. o.) und Thiobenzoesäure in Benzol (WHEELER, BARNES, *Am. Soc.* **23**, 447). — Hellgelb. F: 131—132°.

N-p-Tolyl-N'-acetyl-benzamidin $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen N-Acetyl-benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 272) und p-Toluidin (WHEELER, WALDEN, *Am.* **20**, 574). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 136,5°.

N'-Benzolsulfonyl-N-p-tolyl-benzamidin $C_{20}H_{18}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid (Bd. XI, S. 43) (WALLACH, GOSSMANN, *A.* **214**, 216). — Krystalle. Monoklin (sphenoidisch?) (BODEWIG, *A.* **214**, 216; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 311). F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Äther. — Liefert bei der Destillation Benz-p-toluidid, Benzanilid, Phenyl-p-toluidin und Benzonitril; die Bildung der beiden erstgenannten Produkte wird vermieden und die Ausbeute des Phenyl-p-toluidins stark gesteigert, wenn die Destillation in völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit erfolgt.]

Benzoesäure-p-toluididoxim $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei zweitägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Thiobenz-p-toluidid, gelöst in verd. Alkohol, mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge krystallisierter Soda (MÜLLER, *B.* **22**, 2406). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Liefert mit Chlorameisensäureäthylester 5-Oxo-3-phenyl-4-p-tolyl-1.2.4-oxdiazol-dihydrid-(4.5) $C_6H_5 \cdot C \lt \begin{matrix} N \text{———} O \\ N(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{matrix} \gt CO$ (Syst. No. 4548). [— $C_{14}H_{14}ON_2 + HCl$.] Nadeln (aus absol. Alkohol durch Äther). Schwer löslich in Wasser.

[2-Chlor-benzoesäure]-p-toluidid $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid und p-Toluidin (SCHREIB, *B.* **13**, 465). — Krystalle. F: 131°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

x.x.x-Trinitro-[(2-chlor-benzoesäure)-p-toluidid] $C_{14}H_9O_7N_4Cl$. *B.* Durch Erwärmen von [2-Chlor-benzoesäure]-p-toluidid mit rauchender Salpetersäure (SCHREIB, *B.* **13**, 467). — Seidenglänzende Krystalle. F: 239°.

[2-Jod-benzoesäure]-p-toluidid $C_{14}H_{12}ONI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4I$. F: 170° (WACHTER, *B.* **26**, 1745).

[3-Nitro-benzoesäure]-p-toluidid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von geschmolzenem 3-Nitro-benzoylchlorid in eine Benzollösung von p-Toluidin (HÜBNER, *A.* **210**, 335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[4-Nitro-benzoesäure]-p-toluidid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und p-Toluidin in Äther unter Kühlung (GATTERMANN, NEUBERG, *B.* **25**, 1082). Durch 5—6-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-benzoesäure mit p-Toluidin auf 180° bis 220° (LELLMANN, HAILER, *B.* **26**, 2760). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 197° (G., H.), 203° (L., H.). Sehr wenig löslich in Wasser (L., H.), schwer in kaltem Alkohol (G., N.), leicht löslich in Eisessig (L., H.). — Gibt mit PCl_5 [4-Nitro-benzoesäure]-p-toluididchlorid (s. u.) (G., N.).

[4-Nitro-benzoesäure]-p-toluididchlorid $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Nitro-benzoesäure]-p-toluidid mit PCl_5 (GATTERMANN, NEUBERG, *B.* **25**, 1082). — Goldgelbe Prismen (aus Äther). F: 119°. — Zersetzt sich an feuchter Luft. Mit Anilin entsteht N-Phenyl-N'-p-tolyl-4-nitro-benzamidin (s. u.).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-4-nitro-benzamidin $C_{20}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2):N \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Nitro-benzoesäure]-p-toluidid-chlorid (s. o.) und Anilin bei 150° (GATTERMANN, NEUBERG, *B.* **25**, 1084). — Nadeln (aus Alkohol). F: 260°.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-p-toluidid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und p-Toluidin (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 300). — Schmilzt nicht unterhalb 280°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Thiobenzoesäure-p-toluidid, Thiobenz-p-toluidid $C_{14}H_{13}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Benz-p-toluidid-chlorid (aus Benz-p-toluidid und PCl_5) (LEO, *B.* **10**, 2134). Aus CS_2 und N-p-Tolyl-benzamidin (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1759). Bei gelindem Erhitzen eines innigen Gemisches von Benz-p-toluidid mit P_2S_5 (MÜLLER, *B.* **22**, 2405). — Lange gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128,5° bis 129,5° (L.), 128—129° (B., T.; M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin (M.).

Benzoesäure-[methyl-p-toluidid], N-Methyl-[benz-p-toluidid] $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N-p-Tolyl-benziminomethyläther mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Methyljodid als Katalysator auf 100° (LANDER, *Soc.* **83**, 407). Durch Benzoylieren von Methyl-p-toluidin nach SCHOTTEN-BAUMANN (v. BRAUN, *B.* **41**, 2109). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 46—48° (L.), 53° (v. B.). Kp_9: 198—199° (v. B.). — Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 unter Entwicklung von CH_3Cl Benz-p-toluidid (v. B.).

Benzoesäure-[äthyl-p-toluidid], N-Äthyl-[benz-p-toluidid] $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 13-stdg. Erhitzen von N-p-Tolyl-benziminoäthyläther mit Äthyljodid auf 160° (LANDER, *Soc.* **83**, 407). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 38—40°.

N-Äthyl-N'-phenyl-N-p-tolyl-benzamidin $C_{22}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C(C_6H_5): N \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g trocknes Benzanilid mit 11 g PCl_5 auf 100°, verdampft das $POCl_3$ im Vakuum, löst den Rückstand in Ligroin und erwärmt die filtrierte Lösung $^1/_2$ Stde. lang mit 13 g Äthyl-p-toluidin; zur Reinigung stellt man das Hydrojodid dar (v. PECHMANN, *B.* **28**, 871). Entsteht neben N-Äthyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin (s. u.) aus 5 g N-Phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin und 25 g Äthyljodid im Einschmelzrohr bei 100° (v. P.). — Sechsseitige Plättchen (aus verd. Alkohol); sechsseitige Prismen (aus Äther oder aus siedendem Ligroin). F: 102°. — $C_{22}H_{22}N_2 + HI$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 226°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Benzoesäure-[phenyl-p-toluidid], N-Phenyl-[benz-p-toluidid], 4-Methyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{20}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-p-toluidin und Benzoylchlorid (A. W. HOFMANN, *A.* **132**, 293). — Krystalle. — Geht beim Übergießen mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure in ein Dinitroderivat über, das aus Alkohol in kleinen gelbroten Nadeln krystallisiert und durch alkoh. Natron in Benzoesäure und Dinitro-[phenyl-p-toluidin] gespalten wird.

Benzoesäure-di-p-tolyl-amid, Benzoyl-p.p-ditolylamin, 4.4'-Dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{21}H_{19}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p.p-Ditolylamin und Benzoylchlorid (GERBER, *B.* **8**, 446). — Prismatische Krystalle. Triklin pinakoidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **4**, 579; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 306). F: 125°.

Methylen-bis-[benz-p-toluidid], Bis-[benzoyl-p-toluidino]-methan $C_{29}H_{26}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus Di-p-toluidino-methan, Benzoesäure und benzoesaurem Natrium in Benzol auf dem Wasserbade (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 120 Anm.; HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3117). — Nadeln (aus Chloroform durch Ligroin). F: 65—66°. Sehr leicht löslich.

Formyl-benzoyl-p-toluidin $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CHO) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen N-p-Tolyl-formiminomethyläther (S. 919) und Benzoylchlorid bei 80° (WHEELER, WALDEN, *Am.* **18**, 136; vgl. WH., MC FARLAND, *Am.* **18**, 546). — Prismen (aus Ligroin + Äther). F: 102° (WH., WA.). — Gibt mit Alkalien, auch schon beim Kochen mit verd. Alkohol, Benz-p-toluidid (WH., WA.).

N-p-Tolyl-benziminomethyläther, Isobenz-p-toluidid-O-methyläther $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der o-Tolylverbindung (S. 796) (LANDER, *Soc.* **81**, 598). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 177°.

N-p-Tolyl-benziminoäthyläther, Isobenz-p-toluidid-O-äthyläther $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-p-Tolyl-benzimidchlorid (s. u.) und Natriumäthylat in Alkohol (LANDER, *Soc.* **81**, 597). — Flüssig. Kp_{11}: 178°.

Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid, N-p-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benz-p-toluidid und PCl_5 (JUST, *B.* **18**, 980). — Prismen (aus Petroläther). F: 52°. — Reagiert mit HI unter Bildung von Benz-p-toluidid-chlorojodid (S. 926) (LANDER, LAWS, *Soc.* **85**, 1696).

N-Äthyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin $C_{22}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 10 g Benz-p-toluidid, 10 g PCl_5 und 12 g Äthylanilin analog dem N-Äthyl-N'-phenyl-N-p-tolyl-benzamidin (s. o.) (v. PECHMANN, *B.* **28**, 872). Entsteht neben N-Äthyl-N'-phenyl-N-p-tolyl-benzamidin aus 5 g N-Phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin und 25 g Äthyljodid im Einschmelzrohr bei 100° (v. P.). — Prismen (aus verd. Alkohol, Äther oder siedendem Ligroin). F: 117°. — $C_{22}H_{22}N_2 + HI$. F: 226°. Ist auch sonst dem Hydrojodid der isomeren Base äußerst ähnlich.

N.N'-Di-p-tolyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben N-p-Tolyl-benzamidin (S. 926) beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, *A.* **184**, 357). Aus N-p-Tolyl-benzimidchlorid und p-Toluidin (JUST, *B.* **18**, 981). — Nadeln oder kleine dicke Prismen. F: 131° (B.; J.). Löst sich in Alkohol usw. weniger als N-p-Tolyl-benzamidin (B.). — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol (B.). — $2C_{21}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (B.).

N.N'-Di-p-tolyl-4-nitro-benzamidin $C_{21}H_{19}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Nitro-benzoesäure]-p-toluidid-chlorid (S. 927) und p-Toluidin (GATTERMANN, NEUBERG, *B.* **25**, 1085). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 300° (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Dibenzoyl-p-toluidin, N-p-Tolyl-dibenzamid $C_{21}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluidin und Benzoylchlorid (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **85**, 590, 591). — Geht beim Kochen mit wäßr. alkoh. Salzsäure in 6-Benzamino-3-methyl-benzophenon über.

[α-Phenylimino-benzyl]-thiobenzoyl-p-toluidin $C_{27}H_{22}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf Natrium-thiobenz-p-toluidid in Benzol (JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 182). Durch Einw. von N-p-Tolyl-benzimidchlorid auf Natriumthiobenzanilid in Benzol (J.). — Hellgelbes Pulver. F: 198—201°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Amylacetat. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure Thiobenz-p-toluidid.

Phenylessigsäure-p-toluidid, Phenacet-p-toluidid $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g Phenylessigsäure mit 10 g p-Toluidin auf 170° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 128). Durch Erhitzen des Phenylessigsäure-amids mit p-Toluidin auf 160—180° (PURGOTTI, *G.* **20**, 178). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135—136° (P.), 130—132° (B., W.). Ziemlich löslich in Alkohol und Äther (P.).

N-p-Tolyl-phenacetamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylthioacetamid (Bd. IX, S. 460) oder von Benzylcyanid mit salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, *A.* **184**, 346). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol oder Äther). F: 118—119°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{15}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol.

[2-Chlor-phenylessigsäure]-p-toluidid $C_{15}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen der 2-Chlor-phenylessigsäure mit p-Toluidin am Steigrohr auf 200° (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 559). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169,5°.

[4-Chlor-phenylessigsäure]-p-toluidid $C_{15}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-phenylessigsäure-äthylester mit 1½ Mol.-Gew. p-Toluidin (MEHNER, *J. pr.* [2] **62**, 562). — Nadeln (aus Benzol). F: 189,5°.

Phenylchloressigsäure-p-toluidid $C_{15}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Mandelsäure-p-toluidid und 2 Mol.-Gew. PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 127). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Ligroin.

o-Toluylsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch BECKMANNsche Umlagerung von o-Tolyl-p-tolyl-ketoxim (Bd. VII, S. 451) (SCHARWIN, SCHORIGIN, *B.* **36**, 2027). — F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther; unlöslich in Alkalien.

p-Toluylsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Di-p-tolyl-ketoxim (Bd. VII, S. 452) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2747). Durch Einw. von p-Tolylisocyanat auf Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 310). — Zentimeterlange Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159° (L.), 160° (G.), 165° (BOESEKEN, *R.* **16**, 322).

Thio-p-toluylsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man bringt p-Tolylsenföl mit Toluol und $AlCl_3$ zur Reaktion und zersetzt mit Wasser (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3527). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 165—166°.

[2.4-Dimethyl-benzoesäure]-p-toluidid, asymm.-m-Xylylsäure-p-toluidid $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluidin und 2.4-Dimethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 531) bei 200—220° (RUPE, LOTZ, *B.* **39**, 4085). — Nadeln. F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser.

Rechtsdrehendes Methyl-benzyl-essigsäure-p-toluidid $C_{17}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden Methyl-benzyl-essigsäure (α-Methyl-hydrozimtsäure) (Bd. IX, S. 542) und p-Toluidin (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 446). — Durchsichtige Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester. $[\alpha]_D$: +167,6° (in Alkohol; 0,2364 g in 25 ccm Lösung); $[\alpha]_D$: +110,1° (in Chloroform; 0,515 g in 20 ccm Lösung).

Inakt. Methyl-benzyl-essigsäure-p-toluidid $C_{17}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der inakt. Methyl-benzyl-essigsäure (α-Methyl-hydrozimtsäure) (Bd. IX, S. 542) und p-Toluidin in Äther (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 445). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

Zimtsäure-p-toluidid $C_{16}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und p-Toluidin in Gegenwart von verd. Kalilauge (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3**, 82). Durch Einw. von ½ Mol.-Gew. Zimtsäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ (hergestellt aus p-Toluidin und $CH_3 \cdot MgI$ in Äther) in Äther (BODROUX, *Bl.* [3] **33**, 832). — F: 168° (E., Z.).

α-Chlor-zimtsäure-p-toluidid $C_{16}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Chlor-zimtsäure-chlorid (Bd. IX, S. 596) und p-Toluidin (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 114). — Prismen (aus Alkohol) oder Platten (aus Benzol). F: 116°.

Allo-α-chlor-zimtsäure-p-toluidid $C_{16}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man stellt aus Allo-α-chlor-zimtsäure (Bd. IX, S. 596) und PCl_5 das Chlorid dar und läßt es auf p-Toluidin einwirken (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 115). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 132°.

γ-Phenyl-vinylessigsäure-p-toluidid, β-Benzal-propionsäure-p-toluidid $C_{17}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der β-Benzal-propionsäure (Bd. IX, S. 613) in Benzol und p-Toluidin (FICHTER, PFISTER, *B.* **37**, 2001). — Blättchen (aus Benzol-Petroläther). F: 149°.

p-Toluidid der α-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 104° (Bd. IX, S. 623) $C_{18}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5):CH \cdot C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 111° (FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 338).

α-Benzyl-crotonsäure-p-toluidid $C_{18}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5):CH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der α-Benzyl-crotonsäure (Bd. IX, S. 623) und p-Toluidin bei Gegenwart von $10^0/_0$iger Natronlauge (FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 336). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 107°.

p-Toluidid der rechtsdrehenden 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) $C_{18}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_9$. *B.* Man stellt aus dem in Äther suspendierten Silbersalz der rechtsdrehenden 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 642) mittels Methyljodids den Methylester dar und erhitzt diesen mit p-Toluidin auf 160° (PICKARD, NEVILLE, *Soc.* **87**, 1767). — Blättchen (aus Alkohol). F: 204°. $[\alpha]_D$: +15,08° (in Chloroform; 0,1989 g in 20 ccm Lösung).

β-Naphthoesäure-p-toluidid, β-Naphth-p-toluidid $C_{18}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthoylchlorid und p-Toluidin in Benzol (VIETH, *A.* **180**, 324). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Äther und Benzol.

Diphenylessigsäure-p-toluidid $C_{21}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in Äther und p-Toluidin (STAUDINGER, *A.* **356**, 81). — F: 172—173°.

Oxalsäure-mono-p-toluidid, p-Tolyl-oxamidsäure $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin am Rückflußkühler, extrahiert die erstarrte Reaktionsmasse mit kaltem Alkohol, wobei das in geringer Menge gebildete Oxalsäure-di-p-toluidid ungelöst bleibt, während der p-Tolyloxamidsäure-äthylester in Lösung geht; man verseift ihn mit wäßr. Kalilauge (KLINGER, *A.* **184**, 285). — Nadeln (aus Benzol). F: 168—170°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,8 \times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 288). — $Ba(C_9H_8O_3N)_2$. Schuppen. Schwer löslich (K.).

Oxalsäure-methylester-p-toluidid, p-Tolyl-oxamidsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. LANDER, *Soc.* **85**, 994. — *B.* Aus einer 100° warmen Lösung von Methyläther-dichlorglykolsäure-methylester (Bd. II, S. 542) in Xylol und einer kalt gesättigten Lösung von p-Toluidin in Xylol (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 14). Aus Oxalsäuredimethylester und p-Toluidin (L.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145° (A., S.; L.).

Oxalsäure-äthylester-p-toluidid, p-Tolyl-oxamidsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Oxalsäure-diäthylester mit p-Toluidin (KLINGER, *A.* **184**, 285). — Blättchen (aus stark wäßr. Alkohol). F: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in heißem Wasser. — PCl_5 erzeugt p-Toluidinodichloressigsäure-äthylester (s. u.).

Oxalsäure-äthylester-p-toluidid-chlorid, p-Toluidinodichloressigsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_2NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-p-toluidid (s. o.) durch PCl_5 (KLINGER, *A.* **184**, 286). — Nadeln. F: 59—60°. Sehr leicht löslich in Petroläther. — Gibt mit Wasser oder Alkohol Oxalsäure-äthylester-p-toluidid.

Oxalsäure-amid-p-toluidid, p-Tolyl-oxamid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. LANDER, *Soc.* **85**, 994. — *B.* Aus Oxalsäure-methylester-p-toluidid (s. o.) und Ammoniak in Äther (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 26). Man dampft Oxalsäure-bis-p-tolylamidin (S. 931) mit Eisessig im Wasserbade ein, zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und behandelt ihn dann mit siedendem Wasser, wobei p-Tolyl-oxamid sich löst und aus der erkalteten Lösung auskrystallisiert, während das daneben entstandene Oxalsäure-di-p-toluidid ungelöst zurückbleibt (BLADIN, *Bl.* [2] **41**, 127). — Nadeln (aus Wasser). F: 236° (A., S.), 236—237° (B.). Leicht löslich in Alkohol (B.).

Oxalsäure-anilid-p-toluidid, N-Phenyl-N'-p-tolyl-oxamid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt entweder Trichloracet-p-toluidid und Anilin oder Trichloracetanilid und p-Toluidin auf dem Wasserbade und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Salzsäure (HELLER, *A.* **332**, 252, 267). — Vierseitige Tafeln (aus Aceton). F: 206°.

Oxalsäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben etwas Form-p-toluidid beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin (HÜBNER, RUDOLPH, *A.* **209**, 371). Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin, gemischt mit flüssigem Paraffin, auf 200° (BAUER, *B.* **40**, 2660). Aus Oxalsäure-diäthylester und $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ (erhältlich aus p-Toluidin und Äthylmagnesiumjodid); man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (BODROUX, *C. r.* **142**, 402). Aus Trichloracet-p-toluidid und p-Toluidin auf dem Wasserbade; man behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verd. Salzsäure (HELLER, *A.* **332**, 251, 265). Bei längerem Kochen von 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-p-toluidid, gelöst in Benzol, mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 66). Aus Thiooxalsäure-p-toluidid in heißer Natronlauge mittels H_2O_2 (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 110). Eine weitere Bildung s. im Artikel p-Tolyl-oxamid (S. 930). — Blättchen oder derbe Nadeln. F: 263° (HÜ., R.; BAU.; BI., WA.), 265° (F., WILDT), 267—268° (BLADIN, *Bl.* [2] **41**, 127), 269° (WILLM, GIRARD, *B.* **8**, 1196). Sublimiert ziemlich leicht (BL.). Kp_{60}: ca. 300° (WILLM, G.). Schwer löslich in kochendem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, leicht in kochendem Eisessig (HÜ., R.). — Gibt mit PCl_5 in siedendem Toluol Oxalsäure-bis-p-tolylimidchlorid (S. 933) (BAU.).

Oxalsäure-nitril-[N-phenyl-N'-p-tolyl-amidin], N-Phenyl-N'-p-tolyl-cyanformamidin $C_{15}H_{13}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff (S. 947), Kaliumcyanid und Bleiweiß (GEIGY & Co., D. R. P. 116563; *C.* **1900** II, 1250). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104°.

Oxalsäure-bis-p-tolylamidin, „Cyan-p-toluidin" $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoh. Lösung von p-Toluidin (A. W. HOFMANN, *A.* **66**, 144; SELL, *A.* **126**, 165; BLADIN, *Bl.* [2] **41**, 126). Beim Erhitzen von überschüssigem p-Toluidin mit Oxalsäure-bis-iminoäthyläther (Bd. II, S. **547**) auf dem Wasserbade (VORLÄNDER, *B.* **24**, 805). — Blättchen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen (B.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther (A. W. H.). — Liefert beim Abdampfen mit Eisessig p-Tolyl-oxamid, Oxalsäure-di-p-toluidid, NH_3 und p-Toluidin (B.). Beim Erhitzen mit CS_2 entstehen p-Tolylsenföl und Rhodanwasserstoff (V.). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht erst Oxalsäure-p-tolylamidin-amidoxim (s. u.), dann Oxalsäure-amidoxim-[p-toluidid-oxim] (S. 932) und Oxalsäure-diamidoxim (Bd. II, S. 557) (V.). Verhalten gegen Säuren: SELL.

$C_{16}H_{18}N_4 + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $C_{16}H_{18}N_4 + H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (B.). — $C_{16}H_{18}N_4 + 2HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; fast unlöslich in Äther (B.). — Oxalat $C_{16}H_{18}N_4 + 2C_2H_2O_4$. Nadeln. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Wasser (B.).

Oxalsäure-p-toluidid-hydroxylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-p-toluidid und Hydroxylamin in absol. Alkohol (PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 843). — Nadeln oder Blättchen. F: 155° (Zers.).

Oxalsäure-p-toluidid-[O-acetyl-hydroxylamid] $C_{11}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-p-toluidid-hydroxylamid (s. o.) durch Eisessig + Acetanhydrid (PI., C., *Soc.* **79**, 844). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 178° (Zers.). Ziemlich löslich in heißem Alkohol. — Ammoniumsalz. Täfelchen. Zersetzt sich bei 137,5°. — Natriumsalz. Mikrokrystallinisches Pulver.

Oxalsäure-p-tolylamidin-amidoxim $C_9H_{12}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5,2 g salzsaurem Hydroxylamin in 130 g heißem Wasser mit 10 g Oxalsäure-bis-p-tolylamidin (s. o.) und 75 g Alkohol, kocht bis zur klaren Lösung und fügt dann eine Lösung von 10,8 g Soda in 20 g Wasser hinzu; man destilliert den größten Teil des Alkohols im Vakuum ab, entfernt das Toluidin durch einen starken Dampfstrom, kühlt die filtrierte Lösung rasch ab und saugt den Niederschlag sofort ab (VORLÄNDER, *B.* **24**, 812). — Blättchen (aus viel siedendem Wasser). F: 147—148°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol; löst sich in Alkalien und verd. Säuren. — Spaltet sich beim Kochen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin in Oxalsäure-diamidoxim und p-Toluidin. — $C_9H_{12}ON_4 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Oxalsäure-p-tolylamidin-amidoximäthyläther $C_{11}H_{16}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-p-tolylamidin-amidoxim mit C_2H_5I und Natriumäthylat (V., *B.* **24**, 817). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 132—133°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Oxalsäure-p-tolylamidin-amidoximbenzyläther $C_{16}H_{18}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-p-tolylamidin-amidoxim, Benzylchlorid und Natriumäthylat (V., *B.* **24**, 818). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Oxalsäure-äthylester-[p-toluidid-oxim] $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloroximinoessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 556) und p-Toluidin (JOWITSCHITSCH, *B.* **39**, 3827). — Krystalle. F: 125°.

Oxalsäure-amidoxim-[p-toluidid-oxim] $C_9H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Oxalsäurediamidoxim beim Kochen von 50 g Oxalsäure-bis-p-tolylamidin (S. 931) mit einer Lösung von 26 g salzsaurem Hydroxylamin in 80—90 g Alkohol; man filtriert nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Oxalsäurediamidoxim ab, neutralisiert das Filtrat mit Soda und destilliert im Dampfstrome; den Rückstand verdampft man zur Trockne und extrahiert ihn mit Alkohol (VORLÄNDER, *B.* **24**, 810). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 175°.

Oxalsäure-amidoximbenzoat-[p-toluidid-oximbenzoat] $C_{23}H_{20}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Oxalsäure-amidoxim-p-toluididoxim mit Benzoylchlorid (VORLÄNDER, *B.* **24**, 816). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Monothiooxalsäure-di-p-toluidid $C_{16}H_{16}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dithiodiglykolsäure-di-p-toluidid (S. 962) mit 25%iger Natronlauge (FREBICHS, WILDT, *A.* **360**, 110). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Eisessig und Äther. — Gibt mit Natronlauge und H_2O_2 Oxalsäure-di-p-toluidid.

Thiooxalsäure-amid-[N-phenyl-N'-p-tolyl-amidin] $C_{15}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-[N-phenyl-N'-p-tolyl-amidin] (S. 931) und gelbem Schwefelammonium (GEIGY & Co., D. R. P. 115464; *C.* **1901** I, 68). — Gelbe Prismen. F: 139°.

Dithiooxalsäure-di-p-toluidid $C_{16}H_{16}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylentetrabromid auf p-Toluidin in Gegenwart von absolut-alkoholischer Kalilauge und Schwefel (SSABANEJEW, RAKOWSKI, Ж. **34**, 410; *C.* **1902** II, 122). — Goldgelbe Täfelchen. F: 150°.

Monoselenooxalsäure-di-p-toluidid $C_{16}H_{16}ON_2Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CSe \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Diselendiglykolsäure-di-p-toluidid (S. 962) mit Natronlauge, neben Selendiglykolsäure-di-p-toluidid (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 122). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-bis-[di-p-tolyl-amid], Tetra-p-tolyl-oxamid $C_{30}H_{28}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 3—4-tägigem Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Di-p-tolyl-carbamidsäurechlorid (S. 954) in absol. Äther mit 1 At.-Gew. Natrium (HAMMERICH, *B.* **25**, 1826). — Blättchen. F: 100—101,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-[di-p-tolyl-amid]-nitril, Di-p-tolyl-cyanformamid $C_{16}H_{14}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot CN$. *B.* Die Verbindung mit Silbercyanid (s. u.) wurde einmal erhalten beim Kochen einer alkoh. Lösung von Di-p-tolyl-carbamidsäurechlorid (S. 954) mit überschüssigem AgCN (HAMMERICH, *B.* **25**, 1828). — $C_{16}H_{14}ON_2 + 2AgCN$. Nadeln. F: 103°.

Oxalsäure-äthylester-p-tolyliminoäthyläther $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-p-toluidid und C_2H_5I bei Gegenwart von Ag_2O (LANDER, *Soc.* **85**, 989). — Kp_{14-15}: 160—162°.

Oxalsäure-mono-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von Oxalsäure-methylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] (s. u.) oder dem analogen Äthylester (S. 933) mit kaltem alkoh. Kali (LANDER, *Soc.* **85**, 995). — Krystalle ohne bestimmten Schmelzpunkt. — Geht bei ca. 100° unter CO_2-Entwicklung in N.N'-Di-p-tolyl-formamidin über.

Oxalsäure-mono-[N-methyl-N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C[N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3] \cdot CO_2H$. *B.* Aus Oxalsäure-methylester-[N-methyl-N.N'-di-p-tolyl-amidin] (S. 933) durch Verseifung mit siedendem verdünntem alkoholischem Kali (LANDER, *Soc.* **85**, 997). — Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Zersetzungspunkt: 80—81°. — Liefert beim Kochen mit Methylalkohol N-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-formamidin und CO_2.

Oxalsäure-methylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. LANDER, *Soc.* **85**, 994. — *B.* Aus Methyl-

äther-dichlorglykolsäure-methylester und p-Toluidin in Äther (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 12). Aus Methyläther-dichlorglykolsäure-methylester und p-Toluidin in Gegenwart von Sodalösung (LANDER, *Soc.* **85**, 992, 994). Aus Oxalsäure-äthylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (L.). — Nadeln. F: 103,5—104,5° (L.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 220—260° unter 70 mm Druck in CO_2 und N-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-formamidin (L.). Reagiert mit CH_3I unter Bildung von Oxalsäure-methylester-[N-methyl-N.N'-di-p-tolyl-amidin] (L.). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzungspunkt: 100—105° (L.). — $2\,C_{17}H_{18}O_2N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzungspunkt: 172° (L.).

Oxalsäure-methylester-[N-methyl-N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{18}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C[N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-methylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] und CH_3I (LANDER, *Soc.* **85**, 996). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 91—92°.

Oxalsäure-äthylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{18}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-p-tolyliminoäthyläther durch Erhitzen mit p-Toluidin (L., *Soc.* **85**, 991). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—100°. — $2\,C_{18}H_{20}O_2N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzungspunkt: 115—120°.

Oxalsäure-bis-p-tolylimidchlorid $C_{16}H_{14}N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}CCl\cdot CCl{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-di-p-toluidid in siedendem Toluol durch PCl_5 (BAUER, *B.* **40**, 2660; BAUER, D. R. P. 193633; *C.* **1908** I, 1001). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 107°; löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, weniger löslich in Ligroin, Äther, Alkohol, sehr wenig in Methylalkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 5-Methyl-isatin.

Oxalsäure - p - toluidid - [N.N'-di - p - tolyl - amidin], N.N'.N''- Tri - p - tolyl - [oxamidsäure-amidin] $C_{23}H_{23}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Trimethoxy-essigsäure-methylester (*Bd.* II, S. 534) und p-Toluidin im geschlossenen Rohr bei 160° (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* **306**, 21). — Gelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (HINTZE, HARTMANN, *A.* **306**, 22; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 310). F: 182°.

Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-p-tolyl-amidin], N.N'-Di-p-tolyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbodi-p-tolylimid $C_{16}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff, Kaliumcyanid und Bleiweiß (GEIGY & Co., D. R. P. 116563; *C.* **1900** II, 1251). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton.

Thiooxalsäure-amid-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{16}H_{17}N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] (s. o.) und gelbem Schwefelammonium (GEIGY & Co., D. R. P. 115464; *C.* **1901** I, 68). — Gelbbraune tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Aceton, weniger in Äther, leicht in heißem Alkohol oder Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol oder Benzol.

Malonsäure-mono-p-toluidid, N-p-Tolyl-malonamidsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen Malonsäure und p-Toluidin auf 105° (analog der Malonanilsäure, S. 293) (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **17**, 740; **18**, 2971). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 156°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Äther und $CHCl_3$. — Liefert mit PCl_5 2.3.4-Trichlor-6-methyl-chinolin (Syst. No. 3079). — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 2\,H_2O$. Grünlicher Niederschlag. — Silbersalz. Nädelchen (aus Wasser). — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 4^1/_2\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N)_2 + 5\,H_2O$. Säulen. — Zinksalz. Blättchen (aus Wasser).

Malonsäure-äthylester-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Malonsäure-mono-p-toluidid, absol. Alkohol und HCl (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2972). Aus Malonsäurediäthylester und p-Toluidin, neben Malonsäure-di-p-toluidid (WHITELEY, *Soc.* **83**, 36). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **11**, 156). F: 86° (WH.). Sehr leicht löslich in Alkohol (R., Ho.).

Malonsäure-amid-p-toluidid, N-p-Tolyl-malonamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man kocht $1^1/_4$ Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und schüttelt das Reaktionsprodukt mit kaltem wäßr. Ammoniak (WHITELEY, *Soc.* **83**, 37). — Blättchen mit $^1/_2\,H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung 144°, der wasserfreien 163—164° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die wasserhaltige Verbindung wird durch Reiben elektrisch, die wasserfreie nicht.

Malonsäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Malonester und p-Toluidin, neben Malonsäure-äthylester-p-toluidid (WHITELEY, *Soc.* **83**, 36). Entsteht neben N.N'-Di-p-tolyl-acetamidin bei der Einw. von p-Toluidin auf Brompropiolsäure (MABERY, KRAUSE, *B.* **22**, 3307). Aus Isoaconitsäuretriäthylester (*Bd.* II, S. 848) beim Erhitzen mit p-Toluidin (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 414). — *Darst.* Durch Erhitzen von Malonsäurediäthylester mit p-Toluidin

unter gleichzeitigem Abdestillieren des freiwerdenden Alkohols (REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3301). — Krystalle. F: 248° (G., L.), 250° (WH.; R., Mo.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (WH.); unlöslich in Salzsäure (MA., K.).

Malonsäure-p-toluidid-nitril, Cyanessigsäure-p-toluidid, Cyanacet-p-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracet-p-toluidid (S. 921) mit Kaliumcyanid in alkoh. Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 608). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 180°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

Dithiomalonsäure-di-p-toluidid $C_{17}H_{18}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Malonsäure-di-p-toluidid in siedendem Toluol durch P_2S_5 (REISSERT, MORÉ, *B.* **39**, 3302). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 145°.

Bernsteinsäure-mono-p-toluidid, N-p-Tolyl-succinamidsäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und p-Toluidin in heißem Chloroform (AUWERS, HARGER, *A.* **292**, 188). Beim Kochen von N-p-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) mit Barytwasser (BECHI, *B.* **12**, 322). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 179—180° (langsam erhitzt) (A., H.; vgl. A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 345). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin (A., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,93 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 374). — $Ba(C_{11}H_{12}O_3N)_2 + H_2O$. Schuppen (B.).

Bernsteinsäure-amid-p-toluidid, N-p-Tolyl-succinamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-p-Tolyl-succinimid mit alkoholischem (BECHI, *B.* **12**, 321) oder mit starkem wäßrigem (AUWERS, HARGER, *A.* **292**, 189) Ammoniak auf 100°. — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (A., H.; vgl. A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 345).

Bernsteinsäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-succinamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit p-Toluidin (BECHI, *B.* **12**, 323; HÜBNER, *A.* **209**, 380). Aus Bernsteinsäurediäthylester und $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot MgI$ (erhältlich aus p-Toluidin und Äthylmagnesiumjodid); man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (BODROUX, *C. r.* **142**, 402). — Nadeln. F: 256° (BE.; H.). Kaum löslich in kochendem Wasser und kaltem Alkohol, schwer in kochendem Alkohol (H.).

Chlorbernsteinsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{19}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 10 g [l-Äpfelsäure]-di-p-toluidid (S. 967), suspendiert in 400 g Benzol, und 20 g PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 136). — Wärzchen (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin.

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluidin und einer Lösung von α.α'-Dibrom-bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol (AUWERS, SCHIFFER, SINGHOF, *A.* **292**, 235). — F: 153°.

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr-]_2$. *B.* Aus Maleinsäure-di-p-toluidid (S. 937) und Brom in Eisessig (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 182). — Krystalle. F: 168° (Zers.).

Methylmalonsäure-mono-p-toluidid, Isobernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch wäßr. Kalilauge (COMANDUCCI, LOBELLO, *G.* **35** II, 314). — Nädelchen. F: 145° (Zers.). — Färbt sich mit $FeCl_3$ in Alkohol schwach rosa.

Methylmalonsäure-äthylester-p-toluidid, Isobernsteinsäure-äthylester-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Isobernsteinsäure-di-p-toluidid aus Isobernsteinsäurediäthylester und p-Toluidin bei 180° (C., L., *G.* **35** II, 313). — Tafeln. F: 85—87°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Benzol. Färbt sich mit rauchender Salpetersäure gelb und mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung violett.

Methylmalonsäure-di-p-toluidid, Isobernsteinsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von p-Toluidin und Isobernsteinsäurediäthylester bei 180°, neben Isobernsteinsäure-äthylester-p-toluidid (C., L., *G.* **35**, II, 313). — Nädelchen. F: 245°. Löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr wenig löslich in warmem Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Brenzweinsäure-mono-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenzweinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und p-Toluidin in Benzol (AUWERS, MAYER, *A.* **309**, 327; VORLÄNDER, WEISSHEIMER, SPONNAGEL, *A.* **345**, 233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164° (A., M.; V., W., S.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol (A., M.). — Geht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Digestion mit Acetylchlorid in das Brenzweinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3201) über (A., M.; V., W., S.).

α.β-Dibrom-brenzweinsäure-mono-p-toluidid, Citradibrombrenzweinsäure-mono-p-toluidid $C_{12}H_{13}O_3NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Citradibrombrenzweinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol und p-Toluidin (AUWERS, SCHIFFER, SINGHOF, *A.* **292**, 236). — Nadeln (aus Chloroform). F: 152°.

α-Methyl-glutarsäure-mono-p-toluidide $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entstehen nebeneinander aus p-Toluidin und α-Methyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol; man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Äther (AUWERS, TITHERLEY, *A.* **292**, 212). — Das leichter lösliche der Isomeren schmilzt bei 98—99°, das schwerer lösliche bei 126°.

α-Methyl-glutarsäure-di-p-toluidid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen der α-Methyl-glutarsäure mit p-Toluidin oder durch 3 Minuten langes Kochen eines jeden der beiden α-Methyl-glutarsäure-mono-p-toluidide (s. o.) (AUWERS, *A.* **443** [1925], 310; vgl. A., TITHERLEY, *A.* **292**, 212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol.

α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol mit p-Toluidin in Benzol (AUWERS, SCHLOSSER, *A.* **292**, 186). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185—190° (A., *A.* **309**, 325; vgl. KERP, *B.* **30**, 616). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol (A., SCHLO.). — Bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt (A., SCHLO.), sowie beim Erhitzen mit Acetylchlorid (A., SCHLEICHER, *A.* **309**, 331) entsteht das α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3201).

Mono-p-toluidid der hochschmelzenden (fumaroiden) α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Paradimethylbernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Paradimethylbernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol und p-Toluidin in Benzol (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 231). Aus dem Para- sowie aus dem Anti-dimethylbernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3201) durch Kochen mit Barytwasser (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 331, 333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt bei 198°, langsam erhitzt bei etwa 194° (A., SCH.). Wird aus heißer alkal. Lösung durch heiße Salzsäure unverändert ausgefällt (A., SCH.). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Paradimethylbernsteinsäure-p-tolylimid über, durch Digestion mit Acetylchlorid entsteht jedoch das Antidimethylbernsteinsäure-p-tolylimid (A., SCH.). Wird bei längerem Kochen mit konz. wäßr. Kalilauge zu sehr geringem Teile in Antidimethylbernsteinsäure-mono-p-toluidid (s. u.) umgelagert (A., SCH.).

Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Antidimethylbernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Antidimethylbernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol und p-Toluidin in Benzol (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 233). Aus dem Antidimethylbernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3201) durch Kochen mit alkoh. oder 20%iger wäßr. Natronlauge (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 333). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 164° (A., SCH.). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Äther (A., O., TH.). — Beim Ansäuern der Lösung in heißem konz. Alkali mit heißer Salzsäure fällt Antidimethylbernsteinsäure-p-tolylimid aus (A., SCH.). Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid Antidimethylbernsteinsäure-p-tolylimid (A., SCH.). Wird durch konz. Kalilauge in Paradimethylbernsteinsäure-mono-p-toluidid (s. o.) umgelagert (A., SCH.).

α-Äthyl-glutarsäure-mono-p-toluidide $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ und $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entstehen nebeneinander aus p-Toluidin und α-Äthyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol; man trennt die beiden Isomeren durch kaltes Benzol (AUWERS, TITHERLEY, *A.* **292**, 215). — Das leichter lösliche der Isomeren schmilzt bei 119—120°, das schwerer lösliche bei 145,5°.

α.α-Dimethyl-glutarsäure-mono-p-toluidid $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol mit p-Toluidin (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 627). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 151—152°.

Mono-p-toluidid der hochschmelzenden (fumaroiden) α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der hochschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) in Benzol mit p-Toluidin in Benzol (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 163). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176° (A., F.). — Liefert beim Er-

hitzen über den Schmelzpunkt das p-Tolylimid (F: 87—88,5°) der hochschmelzenden, beim Digerieren mit Acetylchlorid dagegen das p-Tolylimid (F: 109—110°) der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Syst. No. 3201) (A., F.; A., Mayer, *A.* **309**, 336). Bleibt selbst nach stundenlangem Kochen mit starken Alkalien fast unangegriffen; es bilden sich nur Spuren des isomeren Mono-p-toluidids vom Schmelzpunkt 147° (A., M.).

Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Anhydrid (Syst. No. 2475) analog dem Derivat der hochschmelzenden Säure (S. 935) (Auwers, Fritzweiler, *A.* **298**, 164). — Blättchen (aus Alkohol). F: 147—148° (A., F.; A., Mayer, *A.* **309**, 335). Geht durch Überhitzung oder beim Digerieren mit Acetylchlorid in das zugehörige p-Tolylimid (F: 109—110°) der niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure über (A., M.). Wird aus den Lösungen in heißem starkem Alkali durch Säuren als ebendasselbe p-Tolylimid gefällt und durch längeres Kochen mit starkem Alkali fast vollständig in das isomere Mono-p-toluidid (F: 175—176°) umgelagert (A., M.).

Isopropylbernsteinsäure-mono-p-toluidid vom Schmelzpunkt 143—144° $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylbernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und p-Toluidin (Auwers, Mayer, *A.* **309**, 329). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143—144°. — Geht beim Erhitzen sowie durch Digestion mit Acetylchlorid in Isopropylbernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3201) über, welches beim Aufspalten mit Barytwasser das bei 152° bis 154° schmelzende Isopropylbernsteinsäure-mono-p-toluidid liefert.

Isopropylbernsteinsäure-mono-p-toluidid vom Schmelzpunkt 152—154° $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Isopropylbernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3201) und Barytwasser (Auwers, Mayer, *A.* **309**, 330). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 152° bis 154°.

Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-glutarsäure $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α'-Dimethyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und p-Toluidin in Benzollösung (Auwers, Oswald, Thorpe, *A.* **285**, 237; Blaise, *Bl.* [3] **29**, 1018). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (A., O., Th.), 176—177° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Äther (A., O., Th.).

Di-p-toluidid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-glutarsäure $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Sieden des Mono-p-toluidids der niedrigschmelzenden α.α'-Dimethyl-glutarsäure (s. o.) im Vakuum oder auch durch Kochen der freien Säure mit p-Toluidin (Auwers, *A.* **443** [1925], 311; vgl. A., Oswald, Thorpe, *A.* **285**, 237; A., Singhof, *A.* **292**, 201). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 237° (A., S.) nach vorherigem Erweichen (A.). Leicht löslich in Aceton, warmem Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Ligroin (A., S.). — Wird bei tagelangem Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert (A., S.).

α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) mit p-Toluidin bei 100° (Auwers, Fritzweiler, *A.* **298**, 176). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Äther, schwer in heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser.

Trimethylbernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Trimethylbernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol und p-Toluidin in Benzol nach längerem Umrühren (Auwers, Oswald, Thorpe, *A.* **285**, 235). — Tafeln (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, mäßig in heißem Benzol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Korksäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-suberamid $C_{22}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Suberylchlorid und p-Toluidin in äther. Lösung (Blaise, Koehler, *Bl.* [4] **5**, 690). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. Mäßig löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Isobutylbernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{15}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man stellt aus Isobutylbernsteinsäure (Bd. II, S. 699) ihr Anhydrid dar, löst es in Benzol und versetzt mit p-Toluidin (Hjelt, *B.* **32**, 529). — Blättrige Kryställchen (aus Alkohol). F: 135° bis 136°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Mono-p-toluidid der hochschmelzenden (fumaroiden) α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure, Paradiäthylbernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{15}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189—190° (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 339). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid in der Kälte das Antidiäthylbernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3201).

Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure, Antidiäthylbernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{15}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 148—149° (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 339). — Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge in Paradiäthylbernsteinsäure-mono-p-toluidid umgelagert. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Digestion mit Acetylchlorid das Antidiäthylbernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3201).

α.α'-Diäthyl-glutarsäure-mono-p-toluidid $C_{16}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man führt α.α'-Diäthyl-glutarsäure (Gemisch von Stereoisomeren) (Bd. II, S. 713) durch längere Digestion mit Acetylchlorid in das Anhydrid über und versetzt dessen Lösung in Benzol mit p-Toluidin (AUWERS, SINGHOF, *A.* **292**, 208). — Krystalle (aus Chloroform). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

α.α.α'.α'-Tetramethyl-glutarsäure-mono-p-toluidid $C_{16}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α.α'.α'-Tetramethyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol und p-Toluidin in Benzol (MICHAILENKO, JAWORSKI, Ж. **32**, 332; *C.* **1900** II, 529). — Täfelchen. F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure-di-p-toluidid $C_{24}H_{32}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dichlorid der aktiven α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Bd. II, S. 725) und p-Toluidin in äther. Lösung (MARTINE, *C. r.* **136**, 459; *A. ch.* [8] **3**, 106). — Mikroskopische Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 229°.

Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure, „cis"-α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{17}H_{25}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) in Benzol und p-Toluidin in Benzol (AUWERS, SCHLOSSER, *A.* **292**, 173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und in Wasser.

Fumarsäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-fumaramid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Äpfelsäure-di-p-toluidid mit Essigsäureanhydrid bei 160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2045). Aus Fumarsäuredichlorid und p-Toluidin (B., *B.* **24**, 2004). — Nadeln (aus Anilin). Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Maleinsäure-mono-p-toluidid, N-p-Tolyl-maleinamidsäure $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und p-Toluidin in Chloroform (DUNLAP, PHELPS, *Am.* **19**, 494). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (Zers.). Löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser.

Maleinsäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-maleinamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringen Mengen beim Erhitzen des aus äquimolekularen Mengen Äpfelsäure und p-Toluidin dargestellten sauren äpfelsauren p-Toluidins oberhalb 200° (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 182). — Warzen (aus Äther). F: 142°

Mesaconsäure-β-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-β-amidsäure $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mesaconsäure-α-methylester-β-p-toluidid (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (ANSCHÜTZ, HAAS, SIEPLEIN, *A.* **353**, 184). — Nädelchen (aus Wasser). F: 184°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Methylalkohol. — $AgC_{12}H_{12}O_3N$.

Mesaconsäure-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-α-amidsäure $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-methyl- oder -äthyl-ester-α-p-toluidid (S. 938) durch alkoh. Kalilauge (A., H., S., *A.* **353**, 186). Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-p-toluidid (S. 938) durch Natronlauge (A., S., *A.* **353**, 193). — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus 70%igem Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, schwer in kaltem Wasser, Äther, CS_2, kaum löslich in Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — $AgC_{12}H_{12}O_3N$.

Mesaconsäure-α-methylester-β-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-β-amidsäure-methylester $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Mesaconsäure-β-p-toluidids (s. o.) mit Methyljodid (A., H., *A.* **353**, 185). Aus Mesaconsäure-α-methylester-β-chlorid (Bd. II, S. 767) mit p-Toluidin in Äther (A., H.). — F: 105°.

Mesaconsäure-β-methylester-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-α-amidsäure-methylester $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Mesaconsäure-α-p-toluidids (S. 937) mit Methyljodid (A., H., S., *A.* **353**, 187). Aus Mesaconsäure-β-methylester-α-chlorid (Bd. II, S. 767) mit p-Toluidin (A., H., S.). Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-p-toluidid (s. u.) und Methylalkohol (A., S., *A.* **353**, 193). — Nadeln (aus Methylalkohol); Blättchen (aus 70%iger Essigsäure). F: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Mesaconsäure-α-äthylester-β-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-β-amidsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-α-äthylester-β-chlorid (Bd. II, S. 767) mit p-Toluidin (A., S., *A.* **353**, 186). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, CS_2, Essigäther.

Mesaconsäure-β-äthylester-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-α-amidsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-äthylester-α-chlorid (Bd. II, S. 767) mit p-Toluidin in Äther (A., S., *A.* **353**, 187). Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-p-toluidid (s. u.) mit Alkohol (A., S., *A.* **353**, 193). — Nadeln (aus 70%iger Essigsäure). F: 103°.

Mesaconsäure-α-phenylester-β-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-β-amidsäure-phenylester $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-α-phenylester-β-chlorid (Bd. VI, S. 157) in Äther und p-Toluidin (CLARKE, *A.* **359**, 191). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, CS_2, CCl_4.

Mesaconsäure-β-phenylester-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-α-amidsäure-phenylester $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-p-toluidid (s. u.) und Natriumphenolat in siedendem Äther (CLARKE, *A.* **359**, 193). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, CS_2, CCl_4.

Mesaconsäure-β-chlorid-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-mesacon-α-amidsäure-chlorid $C_{12}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Neben etwas Mesaconsäure-di-p-toluidid (s. u.) aus 11,4 g p-Toluidin in 200 ccm absol. Äther und 8,7 g Mesaconylchlorid (Bd. II, S. 767) in 100 g Äther (ANSCHÜTZ, SIEPLEIN, *A.* **353**, 192). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 115°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.

Mesaconsäure-β-amid-α-p-toluidid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-p-toluidid (s. o.) in Äther mit Ammoniak (A., S., *A.* **353**, 194). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Chloroform, Äther, Benzol, unlöslich in CS_2 und Petroläther.

Mesaconsäure-α-anilid-β-p-toluidid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-anilid (S. 307) und p-Toluidin in Äther (A., S., *A.* **353**, 195). — Nadeln (aus 75%igem Alkohol). F: 189°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Äther und Benzol, leicht in Alkohol, Methylalkohol.

Mesaconsäure-β-anilid-α-p-toluidid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesaconsäure-β-chlorid-α-p-toluidid (s. o.) und Anilin in Äther (A., S., *A.* **353**, 195). — Nadeln (aus 85%igem Alkohol). F: 183°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Äther.

Mesaconsäure-di-p-toluidid $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesaconylchlorid (Bd. II, S. 767) und p-Toluidin in Äther, neben hauptsächlich Mesaconsäure-β-chlorid-α-p-toluidid (s. o.) (A., S., *A.* **353**, 196). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser.

α-Methylen-glutarsäure-mono-p-toluidid $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Methylen-glutarsäure (Bd. II, S. 775) mit dem gleichen Gewicht p-Toluidin auf 150—160° (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1203). — Nädelchen (aus Wasser oder Benzol). F: 154—155°.

[d-Camphersäure]-β-p-toluidid, N-p-Tolyl-β-camphoramidsäure $C_{17}H_{23}O_3N =$ $H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$ / H_2C——$CH(CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-p-tolylimid (Syst. No. 3202) mit KOH in Alkohol (ABATI, DE NOTARIS, *G.* **39** II, 226). — Krystalle. F: 190—196°. D_4^{20}: 1,2637. 100 ccm der bei 15° gesättigten Lösung in 93—94 volumprozentigem Alkohol enthalten 1,562 g. $[\alpha]_D^{15}$: —64,0° (in Alkohol; 0,0156 g in 1 ccm).

[d-Camphersäure]-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-α-campheramidsäure $C_{17}H_{23}O_3N$ = H_2C——$C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-anhydrid (Syst. No. 2476) und p-Toluidin in Toluol am Rückflußkühler (A., DE N., *G.* **39** II, 224). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201—209°. D_4^{20}: 1,1704. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heißem Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, noch leichter in Essigester. $[\alpha]_D^{15}$: +49,5° (in Alkohol; 0,0289 g in 1 ccm).

[l-Isocamphersäure]-β-p-toluidid, N-p-Tolyl-β-isocampheramidsäure $C_{17}H_{23}O_3N$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$ / H_2C——$CH(CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Beim 10-stdg. Erhitzen des [d-Camphersäure]-β-p-toluidids mit 33%iger Kalilauge im Autoklaven auf 125° (A., DE N., *G.* **39** II, 228). — Leicht verharzende Masse. F: ca. 189°. $[\alpha]_D^{15}$: —13,7° (in Alkohol; 0,0158 g in 1 ccm).

[l-Isocamphersäure]-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-α-isocampheramidsäure $C_{17}H_{23}O_3N$ = H_2C——$C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-α-p-toluidid bei etwa 10-stdg. Erhitzen mit wäßr. 33%iger Kalilauge im Autoklaven auf 125° (A., DE N., *G.* **39** II, 225). — Amorph. F: 183°. D_4^{20}: 1,1872. $[\alpha]_D^{15}$: —3,55° (in Alkohol; 0,0289 g in 1 ccm).

Phthalsäure-mono-p-toluidid, N-p-Tolyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Mischen von Acetonlösungen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und p-Toluidin (ABATI, GALLO, *C.* **1907** I, 246; *G.* **36** II, 820). Man erhitzt Phthalsäure mit p-Toluidin und erwärmt das erhaltene p-Tolyl-phthalimid mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1888). — Blättchen (aus 40%igem Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 150°, bei schnellem Erhitzen bei 160—165° (A., G.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzol und Toluol (A., G.). Die wäßrig-alkoholische Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ nach einigen Minuten violett (A., G.). — Liefert mit Phenylisocyanat in siedendem Toluol Phthalsäureanhydrid und N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff (A., G.).

Phthalsäure-anilid-p-toluidid, N-Phenyl-N'-p-tolyl-phthalamid $C_{21}H_{18}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalsäure-mono-p-toluidid (s. o.) beim Erwärmen mit Anilin (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1889). — Krystalle (aus Benzol oder Methylalkohol). F: 168°.

[3-Nitro-phthalsäure]-di-p-toluidid $C_{22}H_{19}O_4N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalylchlorid (Bd. IX, S. 827) und p-Toluidin in gekühlter äther. Lösung (CHAMBERS, *Am. Soc.* **25**, 611). — F: 223—225° (Zers.).

[4-Nitro-phthalsäure]-mono-p-toluidid $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Nitro-phthalsäure]-p-tolyl-imid (Syst. No. 3220) und Barytwasser (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 758). — Nadeln. Schmilzt bei 172° unter Bildung des N-p-Tolyl-[4-nitro-phthalimids]. Unlöslich in Äther und kaltem Wasser.

Phenylmalonsäure-p-toluidid-nitril, Phenylcyanessigsäure-p-toluidid $C_{16}H_{14}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Phenylcyanessigsäureäthylester (HESSLER, *Am.* **39**, 76). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 139°. Löslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-p-toluidid, Phenylbernsteinsäure-mono-p-toluidid vom Schmelzpunkt 168—169°, Phenylbernstein-β-p-toluidid-α-säure (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Methylester (s. u.) durch Verseifung oder aus Phenylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und p-Toluidin (ANSCHÜTZ, HAHN, WALTER, *A.* **354**, 141). — F: 168—169°. — $AgC_{17}H_{16}O_3N$.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-p-toluidid, Phenylbernsteinsäure-mono-p-toluidid vom Schmelzpunkt 175°, Phenylbernstein-α-p-toluidid-β-säure (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Methylester (s. u.) durch Verseifung (A., W., *A.* **354**, 142). — F: 175°.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-α-methylester-β-p-toluidid, Phenylbernsteinsäure-methylester-p-toluidid, Phenylbernstein-β-p-toluidid-α-säure-methylester (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **354**, 149) $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden (rohen) Chlorid $ClOC \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ mit p-Toluidin oder aus dem Silbersalz des Phenylbernsteinsäure-mono-p-toluidids vom Schmelzpunkt 168—169° (s. o.) mit Methyljodid (A., H., *A.* **354**, 141). — F: 118°.

α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure-β-methylester-α-p-toluidid, Phenylbernsteinsäure-methylester-p-toluidid, Phenylbernstein-α-p-toluidid-β-säure-methylester

(vgl. ANSCHÜTZ, *A*. **354**, 149) $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B*. Durch Einw. von p-Toluidin auf das entsprechende Chlorid $ClOC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (enthalten in dem Produkt der Einw. von PCl_5 auf das Methylestergemisch, das durch Anlagerung von Methylalkohol an Phenylbernsteinsäureanhydrid entsteht) (ANSCHÜTZ, WALTER, *A*. **354**, 142). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 118°.

β-Phenyl-glutarsäure-mono-p-toluidid $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus β-Phenyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2479) und p-Toluidin (AVERY, BOUTON, *Am*. **20**, 513). — F: 154—155°. — $AgC_{18}H_{18}O_3N$.

[β-Phenäthyl]-bernsteinsäure-mono-p-toluidid $C_{19}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2479) in Benzol und p-Toluidin in Benzol (THIELE, MEISENHEIMER, *A*. **306**, 258). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°.

β-Phenyl-glutaconsäure-mono-p-toluidid $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B*. Aus dem β-Phenyl-glutaconsäure-anhydrid (Syst. No. 2480) und p-Toluidin bei 60° (FEIST, POMME, *A*. **370**, 79). — Krystalle (aus Essigester). F: 184°.

γ-Truxillsäure-mono-p-toluidid $C_{25}H_{23}O_3N =$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot HC<\substack{CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)}>CH \cdot CO_2H$. *B*. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen γ-Truxillsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) und p-Toluidin auf 190—195° (LANGE, *B*. **27**, 1411). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 268°.

γ-Truxillsäure-di-p-toluidid $C_{32}H_{30}O_2N_2 =$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot HC<\substack{CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)}>CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B*. Beim Verschmelzen von γ-Truxillsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) mit überschüssigem p-Toluidin (LANGE, *B*. **27**, 1411). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 289°.

Methantricarbonsäure-diäthylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{22}H_{26}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B*. Aus Di-p-tolyl-carbodiimid (S. 955) und Malonester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. TRAUBE, EYME, *B*. **32**, 3178). — Nadeln. F: 125°.

Mono-p-toluidid der Homocamphoronsäure (Bd. II, S. 842) $C_{17}H_{23}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_4(CH_3)_3(CO_2H)_2$. *B*. Aus äquimolekularen Mengen α-Anhydrohomocamphoronsäure (Syst. No. 2620) und p-Toluidin in Benzol (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc*. **75**, 999). — Nadeln (aus Essigester + Benzol durch Ligroin). F: 163—164° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Essigester, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und Kohlensäure.

p-Tolyl-carbamidsäure-äthylester, p-Tolyl-urethan $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Aus Chlorameisensäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Gegenwart von Äther (HOFMANN, *B*. **3**, 656). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (LEVIN, *J*. **1882**, 384; vgl. *Groth*, *Ch. Kr*. **4**, 400). F: 52°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (H.).

p-Tolyl-carbamidsäure-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B*. Aus linksdrehendem Amylalkohol und p-Tolylisocyanat (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch*. **14**, 396). — Blättchen. F: 41—42°. $[\alpha]_D^{20}$: +4,47° (in Chloroform; p = 5,2765).

p-Tolyl-carbamidsäure-l-menthylester $C_{18}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B*. Aus l-Menthol (Bd. VI, S. 28) und p-Tolylisocyanat (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch*. **14**, 398). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93°. $[\alpha]_D^{17}$: —72,30° (in Chloroform; p = 5,8177).

p-Tolyl-carbamidsäure-phenylester $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B*. Man destilliert ein Gemisch von N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und Diphenylcarbonat und läßt das Destillat 14 Tage stehen (ECKENROTH, RÜCKEL, *B*. **23**, 698). — Nadeln (aus Ligroin). F: 115°.

p-Tolyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B*. Entsteht neben N.N'-Di-p-tolyl-guanidin aus Knallquecksilber (Bd. I, S. 720) und p-Toluidin (STEINER, *B*. **8**, 519). Beim Zugeben einer Kaliumcyanatlösung zu einer heißen wäßr. Lösung von schwefelsaurem (SELL, *A*. **126**, 157) bezw. salzsaurem p-Toluidin (COSACK, *B*. **12**, 1450). Entsteht auch aus p-Toluidin und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr*. [2] **59**, 275). — *Darst*. Man führt 10,7 g gepulvertes p-Toluidin mit 10 g Eisessig in

essigsaures p-Toluidin über und löst dieses in 200 g Wasser; hierzu gibt man eine Lösung von 8,1 g Kaliumcyanat in 20 g Wasser (WALTHER, WL.). — Nadeln (aus Wasser). F: 172° (COS.), 180° (ST.), 181—182° (WALTHER, WL.). 100 ccm der Lösung in Wasser enthalten bei 45° 0,307 g, in Aceton bei 23° 2,66 g, in Äther bei 22,5° 0,062 g und in Benzol bei 44,2° 0,043 g (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 626). Leicht löslich in Alkohol (SELL). — Zerfällt bei der Destillation in Harnstoff und N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (SELL). Liefert beim gelinden Erwärmen mit $NaNO_2$ in Eisessig N-Nitroso-N-p-tolyl-harnstoff (WALTHER, WL.). N-Nitroso-N-p-tolyl-harnstoff entsteht auch neben wenig p-Toluoldiazoniumchlorid beim Eintröpfeln einer Suspension von 15 g p-Tolyl-harnstoff in 500 ccm Wasser, das 14,6 g Salzsäure (D: 1,19) enthält, in eine Lösung von 7 g $NaNO_2$ in 60 ccm Wasser unter Kühlung; versetzt man eine Suspension von 15 g p-Tolyl-harnstoff in 300 ccm verd. Salzsäure [150 ccm Salzsäure (D: 1,19) + 150 ccm Wasser] mit einer Lösung von 16 g $NaNO_2$ in 80 ccm Wasser bei 10—15°, so erhält man als Hauptprodukt p-Tolylisocyanat, daneben p-Toluoldiazoniumchlorid (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 270, 273).

N-Äthyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. B. Beim langsamen Zutropfen von Äthylisocyanat zu p-Toluidin (SELL, *A.* **129**, 162). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

N-[β-Chlor-propyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{11}H_{15}ON_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. B. Beim mehrstündigen Erhitzen von N-Allyl-N'-p-tolyl-harnstoff mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (MENNE, *B.* **33**, 663). — Blättchen (aus Alkohol). F: 138°.

N-Allyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus p-Toluidin und Allylisocyanat in Benzol (MENNE, *B.* **33**, 661, 663). — Nadeln. F: 139°.

N-l-Menthyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{18}H_{28}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus [l-Menthyl]-isocyanat (S. 25) und p-Toluidin (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. $[\alpha]_D$: —68,15° (in Chloroform, 0,3283 g in 25 ccm Lösung); —81,15° (in Pyridin, 0,5631 g in 20 ccm Lösung); —85,23° (in Alkohol, 0,5701 g in 19,9 ccm Lösung).

N-α-Camphyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{18}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus α-Camphylisocyanat (S. 41) und p-Toluidin (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **97**, 737). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°.

N-Bornyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{18}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. B. Aus Bornylisocyanat (S. 49) und p-Toluidin in Benzol (FORSTER, ATTWELL, *Soc.* **95**, 1192). — Platten (aus Alkohol). F: 198°. Sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in Benzol, absol. Alkohol.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von p-Tolyl-carbamidsäure-äthylester mit Anilin (DIXON, *Soc.* **79**, 102, 104). Aus Phenylisocyanat (S. 437) und p-Toluidin (PAAL, VANVOLXEM, B. **27**, 2426; D., *Soc.* **67**, 562). Aus Bis-[äthoxy-phenylimino-methyl]-disulfid (S. 459) und p-Toluidin bei 125°, neben anderen Produkten (FROMM, *B.* **42**, 1958). Beim 1-stdg. Kochen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Phenyl-p-tolyl-carbodiimid (S. 955) (HUHN, *B.* **19**, 2408). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (P., V.), 213° (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 440), 213—214° (D., *Soc.* **79**, 104), 231° (FR.); schmilzt auf dem MAQUENNEschen Block bei 218°, erstarrt dann wieder, um sich bei 221° von neuem zu verflüssigen (MARQUIS, *C. r.* **143**, 1164). Unlöslich in heißem Wasser (D., *Soc.* **67**, 562).

N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. B. Man erhitzt Chlorameisensäure-diphenylamid (S. 428) mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin im Wasserbade (STEINDORFF, *B.* **37**, 965) oder in Chloroformlösung auf 130° (MICHLER, *B.* **9**, 713). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (M.). — Geht beim Erhitzen mit p-Toluidin in N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff über (M.). Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-chlorformamidin (S. 955) (ST.).

N-o-Tolyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-o-Tolyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff mit Silbernitrat (DIXON, *Soc.* **97**, 562). — Nadeln (aus Alkohol). F: 263—264°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. B. Beim Einleiten von Phosgen in eine Chloroformlösung von p-Toluidin (MICHLER, B. **9**, 714). Beim Erhitzen von 10 g p-Toluidin mit 4 g Urethan (Bd. III, S. 22) auf 190—200° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 133; vgl. DIXON, *Soc.* **79**, 104). Beim 3-stdg. Erhitzen molekularer Mengen Phenylurethan (S. 320) und p-Toluidin auf 185°, neben etwas N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff (DIXON, *Soc.* **79**, 103). Beim Erhitzen des Silbersalzes des Ameisensäure-p-toluidids (COMSTOCK, KLEEBERG, *Am.* **12**, 502). Bei der trocknen Destillation von p-Tolyl-harnstoff (SELL, *A.* **126**, 158). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-harnstoff auf 130° (MICHLER) oder mit p-Tolyl-harnstoff auf 150—170° (WEITH, B. **9**,

821). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit Quecksilberoxyd (SELL). Durch Umlagerung von N.N'-Di-p-tolyl-formamidoxim (Syst. No. 1933) mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* **35**, 1878). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 255° (W.), 256° (MI.), 260° (MAN., RI.-RO.), 260—261° (DI., *Soc.* **79**, 103), 263° (MALY, *J.* **1869**, 638), 265—266° (BA., DE.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (SELL), Äther und Benzol (MAN., RI.-RO.). — Zerfällt bei 3-stdg. Erhitzen für sich teilweise in N.N'.N''-Tri-p-tolyl-guanidin, CO_2 und p-Toluidin (BARR, *B.* **19**, 1768).

N-p-Tolyl-N'-acetyl-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-harnstoff und Acetylchlorid in Pyridinlösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 275). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 199—200°.

N-p-Tolyl-N'-isobutyryl-harnstoff $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-p-Tolyl-N'-isobutyryl-thioharnstoff (S. 949) beim Behandeln mit ammoniakalischer oder neutraler Silbernitratlösung (DIXON, *Soc.* **69**, 864). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 138—139° (korr.).

N-p-Tolyl-N'-caproyl-harnstoff $C_{14}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N-p-Tolyl-N'-caproyl-thioharnstoff und Silbernitrat (DIXON, *Soc.* **85**, 810). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132°. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol.

N-p-Tolyl-N'-palmitoyl-harnstoff $C_{24}H_{40}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$. *B.* Beim Kochen von N-p-Tolyl-N'-palmitoyl-thioharnstoff mit Alkohol und $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **69**, 1597). — Nadeln. F: 89—90°.

N-p-Tolyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Äthyl-N-p-tolyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (S. 943) und wäßr. Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **27**, 218). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223°.

N-p-Tolyl-N'-phenacetyl-harnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der kochenden alkoholischen Lösung von N-p-Tolyl-N'-phenacetyl-thioharnstoff mit ammoniakalischem Silbernitrat (DIXON, *Soc.* **69**, 867). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—189,5° (korr.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

N-p-Tolyl-N'-phenylpropiolyl-harnstoff $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C\colon C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natrium-p-tolyl-harnstoff und Phenylpropiolsäureäthylester in siedendem Benzol (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 1609). — Prismen (aus Alkohol). F: 192°. Schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Alkohol.

N-p-Tolyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-p-Tolyl-allophansäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Oxalsäure-p-toluidid-[O-acetyl-hydroxylamids] (S. 931) durch Kochen mit absol. Alkohol (PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 844). — Nadeln. F: 145°.

Allophansäure-p-toluidid, ω-p-Tolyl-biuret $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus ω-p-Tolyl-allophansäure-äthylester beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 844). Aus Oxalsäure-p-toluidid-[O-acetyl-hydroxylamid] durch Kochen mit verd. Ammoniaklösung (P., C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (Zers.). Unlöslich in Äther. — Gibt die Biuretreaktion nicht.

ω.ω'-Di-p-tolyl-biuret $C_{16}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-harnstoff und p-Tolylisocyanat bei 150—160° (KÜHN, HENSCHEL, *B.* **21**, 506). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 210° und schmilzt bei 216—224°.

Carbonyl-bis-[ω-p-tolyl-harnstoff] (?) [1]) $C_{17}H_{18}O_3N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CO$ (?) [1]). *B.* Aus dem Natriumsalz des Oxalsäure-p-toluidid-[O-acetyl-hydroxylamids] durch Kochen mit Wasser (PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 844). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°.

ms.ω-Diphenyl-ω'-p-tolyl-biuret $C_{21}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-harnstoff und p-Tolylisocyanat bei 160—170° (KÜHN, HENSCHEL, *B.* **21**, 506). — F: 214—216°.

ω-p-Tolyl-ureidoessigsäure, p-Toluidinoformylglycin, ω-p-Tolyl-hydantoinsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt p-tolylthiohydantoinsaures Kalium, das aus p-Tolylsenföl beim Behandeln mit Aminoessigsäure in Gegenwart von KOH erhalten wird, mit HgO in verd. Alkohol und dampft die Lösung mit HCl ein (BAILEY, RANDOLPH, *B.* **41**, 2498, 2499). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 203° (korr.).

---

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41** [1919], 1009.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus ω-p-Tolyl-hydantoinsäure bei zweiwöchigem Stehen mit 3%iger alkoholischer Salzsäure (B., R., *B.* 41, 2500). — Schmilzt, aus Benzol, Alkohol oder Wasser umgelöst, bei 166° (korr.). Schwer löslich in Äther.

O-Äthyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-isoharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5)$: $N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bis-[äthoxy-phenylimino-methyl]-disulfid (S. 459) und p-Toluidin bei 125°, neben anderen Produkten (FROMM, *B.* 42, 1958). — F: 265°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

O-Äthyl-N-p-tolyl-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5)$: $N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (Bd. IX, S. 218) und p-Toluidin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 24, 209; 27, 218; JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 367). — Prismen. F: 75° (WH., J.), 77—78° (J., M.). — Entwickelt mit HCl Äthylchlorid unter Bildung von N-p-Tolyl-N'-benzoyl-harnstoff (WH., J.).

N-Cyan-p-toluidin, p-Tolyl-cyanamid $C_8H_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus p-tolyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium durch 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in alkal. Flüssigkeit (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] 65, 372). Aus p-Tolyl-thioharnstoff und überschüssigem $CuSO_4$ in siedender alkalischer Lösung (PIERRON, *Bl.* [3] 35, 1200; *A. ch.* [8] 15, 163). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 69°; leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in heißem Wasser (H., B.). — $AgC_8H_7N_2$. Blättrige Krystalle (aus ammoniakalischer Lösung) (H., B.). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus alkoh. Lösung). Zersetzt sich gegen 155° (H., B.).

N-Guanyl-p-toluidin, p-Tolyl-guanidin $C_8H_{11}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH_2)_2$. *B.* Aus p-Toluidinnitrat und Cyanamid in siedendem absol. Alkohol (KÄMPF, *B.* 37, 1683). — Weiße Masse. — $C_8H_{11}N_3 + HNO_3$. F: 146—147°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Aceton, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther, Chloroform, Ligroin. Schmeckt intensiv bitter.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-guanidin $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenyl-cyanamid und salzsauren p-Toluidin (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] 65, 385). Aus p-Tolyl-cyanamid und salzsaurem Anilin (H., B.). — Nadeln (aus Ligroin), Krystalle (aus Wasser). F: 120—122°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

N.N'-Diphenyl-N''-p-tolyl-guanidin $C_{20}H_{19}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluidin auf Carbodiphenylimid (S. 449) (MARCKWALD, *A.* 286, 358). Aus p-Toluidin und Thiocarbanilid (S. 394) durch PbO in Alkohol (HOFMANN, *B.* 2, 459). Beim Zusatz von Anilin zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung des Phenyl-p-tolyl-carbodiimids (S. 955) (HUHN, *B.* 19, 2409). Aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff (S. 947) und Anilin durch PbO in Alkohol (HU.). — Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 126—127° (HU.), 128—129° (M.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton, schwer in Ligroin (M.). — $C_{20}H_{19}N_3 + HCl$ (HU.). Kryställchen. F: 221—222°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (M.). — $C_{20}H_{19}N_3 + HNO_3$. Farblose Platten. F: 196—197°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser (ALWAY, VAIL, *Am.* 28, 164). — $2C_{20}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (HU.). Orangefarbener Niederschlag, Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 230°, ohne zu schmelzen (M.).

N-o-Tolyl-N'-p-tolyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-cyanamid und salzsaurem o-Toluidin (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] 65, 385). Aus o-Tolyl-cyanamid und salzsaurem p-Toluidin (H., B.). — Nadeln (aus Wasser). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin und Wasser.

N.N'-Di-p-tolyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:NH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N$: $C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorcyan in geschmolzenes p-Toluidin (WILSON, *A.* 77, 218) und wäscht das Produkt mit Petroläther (PERKIN, *Soc.* 37, 696). Beim Entschwefeln von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff in Gegenwart von Ammoniak (HOFMANN, *B.* 7, 1739). Bei der Einw. von p-Toluidin auf Knallquecksilber (Bd. I, S. 720), neben p-Tolyl-harnstoff (STEINER, *B.* 8, 519). Aus p-Tolyl-cyanamid und salzsaurem p-Toluidin in siedendem Alkohol (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] 65, 386). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168° (Ho.), 169—170° (HE., B.). Leicht löslich in Salzsäure (WI.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) N.N'-Bis-[2(?)-nitro-4-methyl-phenyl]-guanidin (S. 1005), in alkoh. Suspension N.N'-Bis-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff (S. 1004) (P.). — $2C_{15}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°) (WI.).

N-Phenyl-N'.N''-di-p-tolyl-guanidin $C_{21}H_{21}N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Di-p-tolyl-carbodiimid

mit Anilin (WILL, *B.* **14**, 1488). Beim Kochen von S-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-isothioharnstoff mit Anilin (W., BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1310). — Nadeln. F: 73° (W., B.). — $C_{21}H_{21}N_3$ + HCl (W.).

N-p-Tolyl-N'-guanyl-guanidin, ω-p-Tolyl-biguanid $C_9H_{13}N_5$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim allmählichen Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem p-Toluidin und Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) bis auf 140° (BEUTEL, *A.* **310**, 337, 344). — Blätter. F: 152° (unkorr.). — $C_9H_{13}N_5$ + HCl + $^1/_2 H_2O$. Wasserhelle Spieße, die das Krystallwasser schon an trockner Luft verlieren. Schmilzt wasserfrei bei 235°. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,23 Tle. Salz, 100 Tle. Wasser von 100° lösen 24 Tle. Salz, 100 Tle. Alkohol von 19° lösen 1,1 Tl. Salz; kaum löslich in Äther. — $2C_9H_{13}N_5 + H_2SO_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $3C_9H_{13}N_5 + H_2CrO_4 + 2^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 166° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-N''-cyan-guanidin $C_{15}H_{14}N_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim 1—2-stdg. Erhitzen von N-Phenyl-N'-p-tolyl-N''-aminothioformyl-guanidin mit alkoh. Bleioxydnatronlösung am Rückflußkühler (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 308). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 186°.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-N''-aminothioformyl-guanidin $C_{15}H_{16}N_4S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem p-Tolyl-thiuret $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C \cdot NH \cdot C:NH \\ S \text{———} S \end{array}$ (Syst. No. 4445) in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 306). Aus salzsaurem Phenylthiuret und p-Toluidin (F., W.). — $C_{15}H_{16}N_4S$ + HCl + H_2O. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 108°; wird durch längeres Trocknen bei 80—90° wasserfrei; schmilzt wasserfrei bei 158°. Bei der Einw. von NaOH und Benzylchlorid entstehen N-Phenyl-N'-p-tolyl-N''-cyan-guanidin, Benzylmercaptan, Benzylsulfid und Benzyldisulfid.

Acetylderivat $C_{17}H_{18}ON_4S$. *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-N'-p-tolyl-N''-aminothioformyl-guanidin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (F., W., *A.* **361**, 312). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 225°.

Verbindung $C_{17}H_{16}N_4S$. *B.* Aus der Acetylverbindung $C_{17}H_{18}ON_4S$ in Alkohol mit verd. Natronlauge (F., W., *A.* **361**, 313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. — Gibt mit konz. Natronlauge N-Phenyl-N'-p-tolyl-N''-aminothioformyl-guanidin und Essigsäure.

N.N'-Di-p-tolyl-N''-guanyl-guanidin, Di-p-tolyl-biguanid $C_{16}H_{19}N_5$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Guanidin in Alkohol durch HgO (CRAMER, *B.* **34**, 2600). — Prismen mit $1C_2H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol), die bei 90° sich verflüssigen, dabei den Alkohol abgeben, dann wieder erstarren und bei 140° schmelzen. Kaum löslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}N_5 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 218°.

N-Carboxymethyl-N'-p-tolyl-guanidin, ω-p-Tolyl-guanidinoessigsäure, N-[p-Tolyl-guanyl]-glycin $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus p-Tolyl-cyanamid und Glycin in verd. Alkohol bei 50° (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 373). — Gelblicher Niederschlag. Bräunt sich bei 240° und schmilzt bei 262°. Unlöslich in neutralen Mitteln.

p-Tolyl-carbamidsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{18}H_{22}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) und p-Tolylisocyanat (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 400). — $[\alpha]_D^{t}$: +30,75° (in Chloroform; p = 2,7106).

p-Tolyl-carbamidsäureester des Benz-anti-aldoxims $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 218) und p-Tolylisocyanat in Äther oder beim kurzen Erwärmen in Benzol (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2586). — Nadeln (aus Benzol). F: 121°.

p-Tolyl-carbamidsäureester des Benz-syn-aldoxims $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 221) und p-Tolylisocyanat in Äther (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* **25**, 2586). — Krystalle. F: 74—76° (Zers.). — Geht beim Umkrystallisieren aus Äther in eine bei 88—89° schmelzende Verbindung über [1]).

p-Tolyl-carbamidsäureester des 2-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 248) und p-Tolylisocyanat in Äther, oder beim Kochen in Benzol (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B.* **26**, 2101). — Nädelchen. F: 139°.

---

[1]) Nach einer Privatmitteilung von O. L. BRADY ist das bei 88—89° schmelzende Produkt wahrscheinlich ein Gemisch von syn- und anti-Verbindung gewesen.

p-Tolyl-carbamidsäureester des 2-Nitro-benz-syn-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benz-syn-aldoxim und p-Tolylisocyanat in Äther (G., v. R., *B.* **26**, 2102). — Gelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 93°.

p-Tolyl-carbamidsäureester des 3-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benz-anti-aldoxim mit p-Tolylisocyanat in Äther (G., v. R., *B.* **26**, 2098). — Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Chloroform + Petroläther). Schmilzt gegen 96°, erstarrt dann wieder und schmilzt von neuem bei ca. 185°. Geht beim Kochen mit Alkohol oder Benzol oder auch beim Stehen in äther. Lösung in gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 132° der gleichen Zusammensetzung über [1]).

p-Tolyl-carbamidsäureester des 3-Nitro-benz-syn-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benz-syn-aldoxim und p-Tolylisocyanat in Äther (G., v. R., *B.* **26**, 2099). — Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 100—103°, bei weiterem Erhitzen schmilzt das Zersetzungsprodukt bei 185°.

p-Tolyl-carbamidsäureester des 4-Nitro-benz-anti-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benz-anti-aldoxim und p-Tolylisocyanat (G., v. R., *B.* **26**, 2096). — Gelbliche Nädelchen. F: 154°.

p-Tolyl-carbamidsäureester des 4-Nitro-benz-syn-aldoxims $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benz-syn-aldoxim und p-Tolylisocyanat (G., v. R., *B.* **26**, 2096). Hellgelbe Blättchen. Beginnt unter 100° zu sintern und schmilzt gegen 176° unter Schäumen. Sehr schwer löslich in Äther.

p-Tolyl-carbamidsäureester des Cumin-anti-aldoxims $C_{18}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cumin-anti-aldoxim und p-Tolylisocyanat (G., v. R., *B.* **26**, 2088, 2095). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 115°.

p-Tolyl-carbamidsäureester des Cumin-syn-aldoxims $C_{18}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Cumin-syn-aldoxim mit p-Tolylisocyanat (G., v. R., *B.* **26**, 2095). — Hellgelbe Nädelchen. Wird bei 70—75° farblos und schmilzt bei 113° unter Schäumen. Geht beim Umkrystallisieren aus Äther in weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 120° der gleichen Zusammensetzung über [2]).

p-Tolyl-carbamidsäureester des Salicylaldehydmethylätheroxims $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehydmethylätheroxim (Bd. VIII, S. 49) und p-Tolylisocyanat in Äther (G., v. R., *B.* **26**, 2094). — Nadeln (aus Benzol). F: 131°. Beständig.

p-Tolyl-carbamidsäureester des Anis-anti-aldoxims $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem p-Tolyl-carbamidsäureester des Anis-syn-aldoxims beim Versetzen einer äther. Lösung von Anis-anti-aldoxim (Bd. VIII, S. 76) mit p-Tolylisocyanat (G., v. R., *B.* **26**, 2091). — Säulen (aus Äther). F: 126°.

p-Tolyl-carbamidsäureester des Anis-syn-aldoxims $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolylisocyanat und Anis-syn-aldoxim in Äther (G., v. R., *B.* **26**, 2091). Eine weitere Bildung siehe im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe schiefe Prismen. Wird bei 70—80° weiß und schmilzt bei 106° unter Zersetzung. Geht beim Kochen mit Äther in weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 106° der gleichen Zusammensetzung über [3]).

p-Toluidinoformyl-hydrazin, 4-p-Tolyl-semicarbazid $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetophenonsemicarbazon (Bd. VII, S. 281) mit p-Toluidin und Zerlegen des Acetophenon-p-tolyl-semicarbazons mit verd. Salzsäure (Borsche, *B.* **38**, 834). — Nadeln (aus Alkohol). F: 259—260° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 242°.

4-p-Tolyl-1-isopropyliden-semicarbazid, Aceton-p-tolylsemicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-p-Tolyl-semicarbazid und Aceton in verd. Alkohol (Borsche, *B.* **38**, 834). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°.

Acetophenon-p-tolylsemicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-p-Tolyl-semicarbazid und Acetophenon in verd. Alkohol (Borsche, *B.* **38**, 834).

---

[1]) Nach einer Privatmitteilung von O. L. Brady dürfte das bei 96° schmelzende Produkt unreine syn-Verbindung, das bei 132° schmelzende reine anti-Verbindung gewesen sein. Der Schmelzpunkt: ca. 185° dürfte einem Zersetzungsprodukt zukommen.

[2]) Nach einer Privatmitteilung von O. L. Brady dürfte der p-Tolyl-carbamidsäureester des Cumin-syn-aldoxims in zwei „xanthoisomeren" (vgl. *Soc.* **1926**, 535) Formen auftreten, denen beiden der Schmelzpunkt 120° zukommt.

[3]) Nach einer Privatmitteilung von O. L. Brady dürfte der p-Tolyl-carbamidsäureester des Anis-syn-aldoxims in zwei „xanthoisomeren" (vgl. *Soc.* **1926**, 535) Formen auftreten, die beide bei 106° schmelzen.

Eine weitere Bildung siehe im Artikel 4-p-Tolyl-semicarbazid. — Nadeln. F: 192°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

Chinon-mono-p-tolylsemicarbazon bezw. **p-Oxy-benzolazo-form-p-toluidid** $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem 4-p-Tolyl-semicarbazid und Chinon in wäßrig-alkoholischer Lösung (Borsche, *B.* **38**, 835). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 173—174°.

4-p-Tolyl-1-salicylal-semicarbazid, Salicylaldehyd-p-tolylsemicarbazon $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-p-Tolyl-semicarbazid und Salicylaldehyd in verd. Alkohol (Borsche, *B.* **38**, 834). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239°.

N''-Amino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin $C_{15}H_{18}N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:N\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Hydrazinhydrat in Gegenwart von alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 110—115° (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1072). — Wasserhelle Prismen (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in Äther. — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure 1-p-Tolyl-tetrazolon-(5)-p-tolylimid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\langle\begin{smallmatrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\\ N\text{=====}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4110). Wird beim $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Ameisensäure auf dem Wasserbade in 4-p-Tolyl-1.2.4-triazolon-(5)-p-tolylimid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\langle\begin{smallmatrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\text{—}NH\\ CH\text{=====}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3872) übergeführt.

N''-Benzalamino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin $C_{22}H_{22}N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin und Benzaldehyd (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1072). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 123—124°. Leicht löslich in heißem Benzol, schwerer in Äther, sehr wenig in Petroläther.

N''-Salicylalamino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin $C_{22}H_{22}ON_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin und Salicylaldehyd (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1072). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (aus konz. Natronlauge). Wird von Wasser zerlegt.

N''-Benzamino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin $C_{22}H_{22}ON_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzhydrazid und N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff in Benzol (Busch, Brand, *J. pr.* [2] **74**, 540). — Gelbliche Säulen (aus Alkohol). Schmilzt bei 190° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol, Alkohol, Essigester, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Schmelzen 3-Phenyl-4-p-tolyl-1.2.4-triazolon-(5)-p-tolylimid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\langle\begin{smallmatrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\text{—}NH\\ C(C_6H_5)\text{=====}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3876).

4-Phenyl-1-[di-p-toluidino-methylen]-thiosemicarbazid bezw. **4-Phenyl-1-[N.N'-di-p-tolyl-guanyl]-thiosemicarbazid** $C_{22}H_{23}N_5S = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, **N''-[ω-Phenyl-thioureido]-N.N'-di-p-tolyl-guanidin**. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin und Phenylsenföl in konz. alkoh. Lösung (Busch, Bauer, *B.* **33**, 1073). — Nadeln. F: 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

p-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-methylester $C_9H_{11}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben p-Toluidin bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Teil S-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-isothioharnstoff (S. 956) mit 4—5 Teilen 20%iger Schwefelsäure im Einschlußrohr auf 160° bis 180° (Will, Bielschowski, *B.* **15**, 1311). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Wasser und Alkalien. — Zerfällt beim Kochen mit Ammoniak in Methylmercaptan und p-Tolyl-harnstoff; mit p-Toluidin entstehen Methylmercaptan und N.N'-Di-p-tolylharnstoff.

p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, p-Tolyl-thiourethan vom Schmelzpunkt 87° $C_{10}H_{13}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Teilen p-Tolylsenföl mit 4 Teilen absol. Alkohol auf 130° (Liebermann, Natanson, *A.* **207**, 160). Aus p-Tolylsenföl und konz. Natriumäthylat (v. Walther, Greifenhagen, *J. pr.* [2] **75**, 208). — Krystalle. Triklin pinakoidal (Arzruni, *A.* **207**, 160; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 400). F: 87°; löslich in kalten verd. Alkalien und in warmem Barytwasser und daraus durch Säuren fällbar (L., N.). — Beim längeren Erhitzen des Silbersalzes mit CH_3I in Äther im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Monothiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-p-tolylimid (L., N.). p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester liefert beim 1-stdg. Kochen mit ω-Brom-acetophenon

2-Oxo-4-phenyl-3-p-tolyl-thiazoldihydrid $\overset{OC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{S\cdot CH:C\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4279) (v. W., G.). — $AgC_{16}H_{12}ONS$. *B.* Beim Fällen einer alkoh. Lösung von p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester mit ammoniakalischer Silberlösung (L., N.). Weißer Niederschlag.

p-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester, p-Tolyl-thiourethan vom Schmelzpunkt 79° $C_{10}H_{13}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von S-Äthyl-N.N'-di-p-tolyl-isothioharnstoff und $20^0/_0$iger Schwefelsäure auf 200° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1313). Aus Monothiokohlensäure-S-äthylester-chlorid und p-Toluidin (W., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. — Zerfällt bei der Destillation in Äthylmercaptan und p-Tolylisocyanat. Scheidet mit alkoh. Bleilösung kein PbS ab.

p-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester, p-Tolyl-carbamidsäure-Derivat der β-Mercapto-propionsäure $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°; unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und Benzol (LANGLET, *Öf. Sv.* **1892**, 308).

p-Tolyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Schmelzen von salzsaurem p-Toluidin mit Rhodanammonium und etwas Wasser auf dem Wasserbade (CLERMONT, WEHRLIN, *Bl.* [2] **26**, 126). Bei der Einw. von Ammoniak auf p-Tolylsenföl (STAATS, *B.* **13**, 136). Beim Erhitzen von p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester (S. 953) mit alkoh. Ammoniak (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1311). — Tafeln (aus Alkohol). F: 188° (CL., WE.), 182° (ST.). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in heißem Alkohol (CL., WE.). — Gibt mit angesäuerter H_2O_2-Lösung 3.5-Diimino-2.4-di-p-tolyl-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid $HN:C\langle\begin{smallmatrix}N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot S\\ N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C:NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4560) (HECTOR, *B.* **23**, 364; vgl. *B.* **25** Ref., 799). Gibt mit Essigsäureanhydrid N-p-Tolyl-N-acetyl-thioharnstoff (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3660; vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 271).

N-Methyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl und p-Toluidin in warmem Alkohol (DIXON, *Soc.* **55**, 620). — Prismen (aus Alkohol). F: 125—126°.

N-Äthyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und Äthylamin in Alkohol oder aus p-Toluidin und Äthylsenföl in Alkohol (WEITH, *B.* **8**, 1530). — Prismen (aus Alkohol). F: 93° (STAATS, *B.* **13**, 136), 95—96° (W.). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Äther (ST.).

N-Allyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylsenföl und p-Toluidin beim mehrstündigen Erhitzen auf 100° (JAILLARD, *Z.* **1865**, 441) oder beim Vermischen in alkoh. Lösung (MALY, *J.* **1869**, 636). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 97° (M.), 98° (JOUNG, CROOKES, *Soc.* **89**, 71), 99° (WEITH, *B.* **8**, 1528). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol (M.). — Liefert mit HCl bei 100° 2-p-Tolylimino-5-methyl-thiazoltetrahydrid (Syst. No. 4271) (J., C.).

N-[β-Chlor-allyl]-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{11}H_{13}N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus [β-Chlor-allyl]-senföl (Bd. IV, S. 219) und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **79**, 558). — Platten. F: 127—128° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und Phenylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 3035). Aus p-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* **13**, 137). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und p-Toluidin in Eisessiglösung (VON WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 227). Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf Phenyl-p-tolyl-carbodiimid bei ca. 110° (HUHN, *B.* **19**, 2409). Beim Aufkochen von N-Methyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff mit Anilin (GE.). Beim Kochen von N.N-Methylen-bis-[N-phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff] (S. 949) mit verd. Säuren oder mit Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **85**, 499). — F: 141° (GE.), 142° (MARCKWALD, *B.* **25**, 3099). Schwer löslich in Wasser, leichter in Äther, leicht in Alkohol (STAATS). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Anilin, p-Toluidin, Phenylsenföl und p-Tolylsenföl (MAINZER, *B.* **15**, 1420). Liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1714); analog entsteht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2040) (v. WA., STENZ). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Äthyljodid in alkoh. Natriumäthylat: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Gibt bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol 2-p-Tolylimino-3.4-diphenyl-thiazoldihydrid (Syst. No. 4279) (v. WA., *J. pr.* [2] **75**, 193). Zerfällt bei längerem Kochen mit Anilin in p-Toluidin und Thiocarbanilid (GE.).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{13}O_2N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenylsenföl und p-Toluidin in Äther (STEUDEMANN, *B.* **16**,

2335). — Nadeln. F: 173°. Kaum löslich in Wasser und Benzol, schwer in Äther, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig.

N-Methyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und p-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 2091). — Wird aus der Lösung in Benzol durch Ligroin in Tafeln gefällt. F: 124°; sehr schwer löslich in Ligroin (G., *B.* **17**, 2091). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Methylanilin und p-Tolylsenföl (G., *B.* **17**, 2091). Zerfällt beim Kochen mit Anilin in Methylanilin und N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff (G., *B.* **17**, 3035).

N-Äthyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylanilin und p-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 2091). — Krystalle. F: 90°.

N-o-Tolyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und p-Toluidin (MEISTER, GIRARD, *B.* **6**, 445). — Prismen (aus Alkohol). F: 172—173°; leicht löslich in warmem Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser (DIXON, *Soc.* **67**, 558). — Zerfällt durch heiße Salzsäure in p-Toluidin und o-Tolylsenföl (G.).

N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluidin mit CS_2 und Alkohol (SELL, *A.* **126**, 160) in Gegenwart von Kali (POZZI-ESCOT, *C. r.* **139**, 450). Aus p-Toluidin in etwas Wasser und CS_2 in Gegenwart von $3^0/_0$igem H_2O_2 bei gewöhnlicher Temp. (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4373, 4374). Entsteht neben N-Allyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff aus Allylsenföl und p-Toluidin in alkoh. Lösung; beim Behandeln des Produktes mit warmem verd. Alkohol bleibt N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff ungelöst (MALY, *J.* **1869**, 637). Beim Erhitzen von p-tolyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3026). Durch Erwärmen von p-tolyl-dithiocarbamidsaurem p-Toluidin mit Alkohol (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2247). Aus p-Tolylsenföl und p-Toluidin in Alkohol (WEITH, *B.* **9**, 815). Beim Erhitzen von p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester mit p-Toluidin (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1311). Durch 6—7-stdg. Erhitzen von 4.4'-Dimethyl-hydrazobenzol (Syst. No. 2070) mit CS_2 auf 150—160° (JACOBSON, HUGERSHOFF, *B.* **36**, 3847). Beim 6-stdg. Erhitzen von 4-Äthoxy-3.4'-dimethyl-hydrazobenzol (Syst. No. 2078) mit CS_2 auf 150°, neben anderen Produkten (JA., HU., *B.* **36**, 3856). — *Darst.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von p-Toluidin mit CS_2 in Alkohol unter Zusatz von Schwefel (HU., *B.* **32**, 2246). — Säulen. Rhombisch bipyramidal (LEVIN, *J.* **1882**, 384; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 181). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol (MA.). F: 176° (MA.), 178—179° (PO.-Es.). — Durch Behandeln von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit überschüssigem Brom in Chloroform entsteht ein rotes bromhaltiges Produkt, das an der Luft Brom verliert und durch Behandeln mit Disulfitlauge und dann mit Natronlauge in 2-p-Tolylimino-6-methyl-benzthiazoldihydrid $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{S}> C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 4278) übergeführt wird (HU., *B.* **36**, 3131). Beim Behandeln von 15 g N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff in 250 g absol. Alkohol mit 15 g Brom entsteht 3.5-Bis-p-tolylimino-2.4-di-p-tolyl-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C <^{N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot S}_{N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4560) (HU., *B.* **36**, 3133). Beim Erhitzen mit wäßr. Hydrazinhydratlösung in Gegenwart von alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 110—115° entsteht N''-Amino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin (S. 946) (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1072). Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-4-p-tolyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2040) (VON WALTHER, STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 229). Geht beim Behandeln mit HgO in alkoh. Lösung in N.N'-Di-p tolyl-harnstoff über (SELL). Wird eine Mischung äquimolekularer Mengen N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Carbodiphenylimid in Gegenwart von Salzsäure mit Alkohol gekocht, so entstehen p-Tolylsenföl und N.N'-Diphenyl-N''-p-tolyl-guanidin (WEITH, *B.* **9**, 815). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Äthyljodid in alkoh. Natriumäthylat: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Liefert bei 5 Minuten langem Kochen mit Essigsäureanhydrid p-Tolylsenföl und Acet-p-toluidid (WERNER, *Soc.* **59**, 404); löst man aber N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff in Essigsäureanhydrid durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 80° und läßt man dann die Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entsteht N.N'-Di-p-tolyl-N-acetyl-thioharnstoff (HU., *B.* **32**, 3657). Liefert beim kurzen Kochen mit ω-Brom-acetophenon in alkoh. Lösung 2-p-Tolylimino-4-phenyl-3-p-tolyl-thiazoldihydrid (Syst. No. 4279) (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **75**, 189).

N-Äthoxymethyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und [Isothiocyan-methyl]-äthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot N:C:S$ (Bd. III, S. 173) in absol. Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* **41**, 343). — Platten (aus Alkohol). F: 120°. — Gibt mit wäßr. Ammoniak bei 140—150° p-Toluidin.

N-Isoamyloxymethyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluidin und [Isothiocyan-methyl]-isoamyl-

äther in absolut-ätherischer Lösung (JOHNSON, GUEST, *Am.* **41**, 344). — Platten (aus Isoamylalkohol). F: 119°. — Gibt mit NH_3 bei 140—150° p-Toluidin.

N.N-Methylen-bis-[N-phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff] $C_{29}H_{28}N_4S_2$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-methylendiamin und p-Tolylsenföl in äther. Lösung (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 499). — Krystalle (aus Äther). F: 140—141° (korr.). — Gibt, über den Schmelzpunkt erhitzt, H_2S ab. Wird beim Kochen mit verd. Säuren oder mit Alkohol zu Formaldehyd und N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff verseift.

N-p-Tolyl-N'-acetalyl-thioharnstoff $C_{14}H_{22}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) (MARCKWALD, *B.* **25**, 2362). — Allmählich zu Krystallen erstarrendes Öl. F: 54—56°. — Pikrat $C_{14}H_{22}O_2N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Krystalle. F: 205°.

N-p-Tolyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) und p-Toluidin (MIQUEL, *Bl.* [2] **28**, 103). Aus N-p-Tolyl-N-acetyl-thioharnstoff durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3660). — Nadeln. F: 175—176° (M.), 176° (H.). Leicht löslich in Äther, sehr leicht in heißem Alkohol (M.). — Wird von Natronlauge in p-Tolyl-thioharnstoff und Essigsäure gespalten (H., KÖNIG, *B.* **33**, 3035).

N-p-Tolyl-N'-propionyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluidin und Propionylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) (DIXON, *Soc.* **89**, 858). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5—128,5° (korr.).

N-p-Tolyl-N'-isobutyryl-thioharnstoff $C_{12}H_{16}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluidin und Isobutyrylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) (DIXON, *Soc.* **89**, 864). — Prismen (aus Alkohol). F: 134—135° (korr.).

N-p-Tolyl-N'-isovaleryl-thioharnstoff $C_{13}H_{18}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluidin und Isovalerylthiocarbimid (DIXON, *Soc.* **87**, 1043). — Prismen (aus Alkohol). F: 116—117°.

N-p-Tolyl-N'-caproyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluidin und Caproylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 810). — Nadeln. F: 90—91°. — Reagiert mit $AgNO_3$ unter Bildung von N-p-Tolyl-N'-caproyl-harnstoff.

N-p-Tolyl-N'-palmitoyl-thioharnstoff $C_{24}H_{40}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen der benzolischen Lösungen von Palmitoylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **99**, 1597). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 75—76°.

N-p-Tolyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-thiocarbimid (Bd. IX, S. 222) und p-Toluidin (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 324). Aus N-p-Tolyl-S-benzoyl-isothioharnstoff-hydrochlorid (S. 952) mit absol. Alkohol und Calciumcarbonat (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 140). — Nadeln oder Prismen. F: 158—159° (D., H.).

Benzoesäure-[ω-p-tolyl-thioureid]-oxim $C_{15}H_{15}ON_3S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man schmilzt bei möglichst niedriger Temperatur p-Tolylsenföl mit überschüssigem Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) zusammen; man löst die mit konz. Salzsäure extrahierte Schmelze wiederholt in Benzol und fällt durch Ligroin (KOCH, *B.* **24**, 397). — F: 67°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. Unbeständig.

N-p-Tolyl-N'-phenacetyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man vermischt eine Benzollösung von Phenacetyl-thiocarbimid (aus Phenacetylchlorid und Bleirhodanid in trocknem Benzol) mit einer alkoh. Lösung von p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **89**, 867). — Tafeln (aus Alkohol). F: 150—151° (korr.).

N-p-Tolyl-N'-cinnamoyl-thioharnstoff $C_{17}H_{16}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man bereitet durch Kochen von Cinnamoylchlorid und Bleirhodanid in Benzol eine Lösung von Cinnamoyl-thiocarbimid und läßt hierauf p-Toluidin einwirken (DIXON, *Soc.* **87**, 1047). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195° (korr.).

N-p-Tolyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-p-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäuremethylester, a-[p-Tolyl]-monothioallophansäure-methylester[1]) $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluidin und Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) (DORAN, *Soc.* **79**, 909). — Prismen. F: 158°.

N-p-Tolyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N-p-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäureäthylester, a-[p-Tolyl]-monothioallophansäure-äthylester[1]) $C_{11}H_{14}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot$

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

$NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und Carbäthoxythiocarbimid in Benzol (DORAN, *Soc.* **69**, 328). — Prismen (aus Benzol). F: 148—149°.

N-p-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäure-phenylester, a-[p-Tolyl]-monothioallophansäure-phenylester[1]) $C_{15}H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Senfölameisensäure-phenylester (Bd. VI, S. 160) und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **69**, 899). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

N-p-Tolyl-thioharnstoff-N'-carbonsäure-o-tolylester, a-[p-Tolyl]-monothioallophansäure-o-tolylester[1]) $C_{16}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Senfölameisensäure-o-tolylester (Bd. VI, S. 356) und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **69**, 901). — Prismen (aus Alkohol). F: 150—151° (korr.).

c-Methyl-c-phenyl-a-[p-tolyl]-monothiobiuret[1]) $C_{16}H_{17}ON_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid durch folgeweise Behandlung mit Quecksilberrhodanid und mit p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **75**, 402). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 156—157° (korr.).

c-Äthyl-c-phenyl-a-[p-tolyl]-monothiobiuret[1]) $C_{17}H_{19}ON_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-carbamidsäurechlorid durch folgeweise Behandlung mit Quecksilberrhodanid und mit p-Toluidin (D., *Soc.* **75**, 406). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 174° (korr.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure, leicht in Chloroform.

c.c-Diphenyl-a-[p-tolyl]-monothiobiuret[1]) $C_{21}H_{19}ON_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylaminoformyl-thiocarbimid (S. 430) und p-Toluidin (D., *Soc.* **75**, 396). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—172,5° (korr.). Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol.

a-[p-Tolyl]-c-thiocarbonyl-monothiobiuret[1]) $C_{10}H_9ON_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}CS$. *B.* Aus N.N'-Di-thiocarbonyl-harnstoff (erhältlich aus $COCl_2$ und Bleirhodanid) und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **63**, 93). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Erweicht bei 182°, wird dann fest und schmilzt bei 237° (korr.) unter Schäumen. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt unter Bildung von CO_2 und Thiocyansäure.

N-Phenyl-N'-p-toluidinothioformyl-guanidin, N-p-Tolyl-N'-phenylguanyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem p-Tolylthiuret $\underset{S\text{——}S}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C{:}NH}$ (Syst. No. 4445) in alkoh. Lösung und 2 Mol.-Gew. Anilin beim Erhitzen (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 305). — Blättchen (aus Alkohol). F: 182°. — Gibt mit Benzylchlorid und NaOH in wenig Alkohol N-p-Tolyl-S-benzyl-N'-phenylguanyl-isothioharnstoff. — $C_{15}H_{16}N_4S+HCl$. Nadeln. F: 214°.

N-p-Tolyl-N'-p-toluidinothioformyl-guanidin, N-p-Tolyl-N'-p-tolylguanyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Tolylthiuret (Syst. No. 4445) und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin beim Erhitzen in alkoh. Lösung (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 170—180°. — Gibt mit Benzylchlorid und NaOH N-p-Tolyl-S-benzyl-N'-p-tolylguanyl-isothioharnstoff.

Acetylderivat $C_{18}H_{20}ON_4S$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von N-p-Tolyl-N'-p-toluidinothioformyl-guanidin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (F., W., *A.* **361**, 314). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 194°.

Verbindung $C_{16}H_{16}N_4S$. *B.* Aus dem Acetylderivat des N-p-Tolyl-N'-p-tolylguanylthioharnstoffs in wenig Alkohol mit verd. Natronlauge (F., W., *A.* **361**, 315). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 206°.

Dithioallophansäure-p-toluidid, ω-p-Tolyl-dithiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Isopersulfocyansäure $\underset{S\text{——}S}{SC\cdot NH\cdot C{:}NH}$ (Syst. No. 4445) mit p-Toluidin auf dem Wasserbade (TURSINI, *B.* **17**, 585; FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 167). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173,5° (F., SCH.). Löslich in Natron und daraus durch Säuren fällbar (T.). — Wird von $FeCl_3$ + HCl (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 304) oder von Jod in Alkohol (F., SCH.) zu p-Tolylthiuret (Syst. No. 4445) oxydiert. Kann durch Methyljodid in Gegenwart von Ammoniak an einem und auch an beiden S-Atomen methyliert werden (F., SCH.).

Acetylderivat $C_{11}H_{13}ON_3S_2$. *B.* Beim Erhitzen von ω-p-Tolyl-dithiobiuret mit Acetylchlorid (TURSINI, *B.* **17**, 586). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 166° unter Zersetzung.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

Phenoxyessigsäure-[ω-p-tolyl-thioureid], N-p-Tolyl-N'-phenoxyacetyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyacetylthiocarbimid (Bd. VI, S. 162) und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **89**, 909). — F: 129—130°.

α-**[ω-p-Tolyl-thioureido]-propionsäure, p-Toluidinothioformyl-alanin** $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure, 5-Methyl-3-p-tolyl-2-thio-hydantoin $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{———}NH\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{array}\!\!>\!CS$ (Syst. No. 3587), entsteht beim Zusammenschmelzen von Alanin mit p-Tolylsenföl; das Anhydrid liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz der Säure (ASCHAN, *B.* **17**, 427). — Die freie Säure ist flüssig, wandelt sich aber schon nach 2—3-stdg. Stehen in der Kälte in das Anhydrid um. — $KC_{11}H_{13}O_2N_2S$. Nadeln (aus Alkohol).

Aniseäure-[ω-p-tolyl-thioureid], N-p-Tolyl-N'-anisoyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoylthiocarbimid (aus Anisoylchlorid und Bleirhodanid) und p-Toluidin (DIXON, *Soc.* **75**, 387). — Prismen (aus Alkohol). F: 127° bis 128°.

N.N'-Diphenyl-N.N'-di-p-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{30}H_{30}N_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Diphenyläthylendiamin (S. 543) und p-Tolylsenföl bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 717). — Krystalle (aus Benzol, Toluol oder Amylalkohol). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Di-o-tolyl-N-p-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{24}H_{27}N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin (S. 825) und p-Tolylsenföl bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 718). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

N.N'-Di-m-tolyl-N.N'-di-p-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{32}H_{34}N_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin (S. 868) und p-Tolylsenföl bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 719). — Krystalle (aus Aceton). F: 187°. Schwer löslich in Benzol.

Verbindung $C_{24}H_{27}ON_6S_3P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot PO(NCS)_2 + 2C_7H_9N$ (?). *B.* Man behandelt die aus $POCl_3$ und Kalium-, Ammonium- oder Bleirhodanid in Benzol entstehende Verbindung $C_3ON_3S_3P$ (Phosphoryltrirhodanid oder Phosphoryltristhiocarbimid, Bd. III, S. 172) mit 3 Mol.-Gew. p-Toluidin in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 366). — F: 95—100° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Wasser p-Tolyl-thioharnstoff, Thiocyansäure, Phosphorsäure und p-Toluidin.

S-Methyl-N-p-tolyl-isothioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3){:}NH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(S\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolyl-thioharnstoff mit Chlorameisensäuremethylester bei Gegenwart von Benzol (DIXON, *Soc.* **83**, 555). Aus p-Tolylthioharnstoff und wenig überschüssigem CH_3I (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* **30**, 173). — Platten (aus Petroläther). F: 65—67°; sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (J., B.). — $C_9H_{12}N_2S + HCl$. Prismen. F: 154—155° (D.). — $C_9H_{12}N_2S + HI$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 129—130° (J., B.).

S-Methyl-N-p-tolyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3){:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und p-Toluidin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 412). — Prismen (aus Alkohol). F: 130°.

S-Methyl-N-p-tolyl-N'-aminothioformyl-isothioharnstoff, S¹-Methyl-N³-p-tolyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{10}H_{13}N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3){:}N\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man gibt 1 Mol.-Gew. CH_3I zu einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. ω-p-Tolyl-dithiobiuret und versetzt mit überschüssigem Ammoniak (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 168). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125,5°.

S-Methyl-N-p-tolyl-N'-anilinothioformyl-isothioharnstoff, S¹-Methyl-N⁵-phenyl-N³-p-tolyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{16}H_{17}N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3){:}N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Phenylsenföl auf S-Methyl-N-p-tolyl-isothioharnstoff (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* **30**, 174). — Prismen (aus Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Gibt mit Phenylhydrazin 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2040).

S¹.S²-Dimethyl-N³-p-tolyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{11}H_{15}N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3){:}N\cdot C(S\cdot CH_3){:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-p-Tolyl-dithiobiuret und 2 Mol.-Gew. CH_3I in Alkohol in Gegenwart von Ammoniak (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 169). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 67°. — Zersetzt sich bei 100° unter Bildung von Methylmercaptan.

$S^1.S^2$-Dimethyl-N^a-phenyl-N^c-p-tolyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{17}H_{19}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einwirkung von CH_3I auf S^1-Methyl-N^c-phenyl-N^a-p-tolyl-isodithiobiuret (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* **30**, 174). — Öl. — $C_{17}H_{19}N_3S_2 + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 164°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol.

S-Äthyl-N-p-tolyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und p-Toluidin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 414). — Prismen (aus Alkohol). F: 93°.

S-Äthyl-N-p-tolyl-N'-aminothioformyl-isothioharnstoff, S^1-Äthyl-N^a-p-tolyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{11}H_{15}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 164. — *B.* Beim Vermischen von ω-p-Tolyl-dithiobiuret mit Alkohol, wäßr. Ammoniak und Äthyljodid (TURSINI, *B.* **17**, 585). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

S-Propyl-N-p-tolyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{20}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dipropylester-benzoylimid und p-Toluidin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—81,5°.

N-p-Tolyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{16}H_{15}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-p-Tolyl-dithiobiuret und 3 Mol.-Gew. Benzylchlorid in natronalkalischer (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 170) oder in alkoholisch-ammoniakalischer (F., WELLER, *A.* **361**, 351) Lösung. Aus Dithiokohlensäure-dibenzylester-cyanimid (Bd. VI, S. 462) und p-Toluidin in alkoh. Lösung (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* **355**, 203). — Schuppen (aus Alkohol). F: 181,5° (F., SCH.), 182° (F., v. G.).

N-p-Tolyl-S-benzyl-N'-phenylguanyl-isothioharnstoff $C_{22}H_{22}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Phenyl-N'-p-toluidinothioformyl-guanidin (S. 950) beim Erhitzen mit Benzylchlorid und NaOH in wenig Alkohol (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 307). — Blättchen (aus Alkohol). F: 176°.

N-p-Tolyl-S-benzyl-N'-p-tolylguanyl-isothioharnstoff $C_{23}H_{24}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-p-Tolyl-N'-p-toluidinothioformyl-guanidin (S. 950), gelöst in wenig Alkohol, mit Benzylchlorid und Natronlauge (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 311). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199°.

N-p-Tolyl-S-acetyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Verreiben von feingepulvertem p-Tolyl-thioharnstoff mit Acetylchlorid (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 137). — $C_{10}H_{12}ON_2S + HCl$. F: 102—103° (Zers.).

N-p-Tolyl-S-benzoyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus p-Tolyl-thioharnstoff und Benzoylchlorid (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 139). — $C_{15}H_{14}ON_2S + HCl$. Weißes Pulver. F: 137—138° (Zers.). Liefert mit absol. Alkohol und Calciumcarbonat N-p-Tolyl-N'-benzoyl-thioharnstoff.

N-p-Tolyl-S-carbomethoxy-isothioharnstoff, N-p-Tolyl-isothioharnstoff-S-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus p-Tolyl-thioharnstoff und Chlorameisensäuremethylester in der Kälte (DIXON, *Soc.* **83**, 563; vgl. D., TAYLOR, *Soc.* **91**, 912). — $C_{10}H_{12}O_2N_2S + HCl$. Krystallinisches Pulver. Wird schon beim Kochen mit Wasser in N-p-Tolyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff (S. 957) und HCl gespalten.

N-p-Tolyl-isothioharnstoff-S-carbonsäurephenylester $C_{15}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Chlorameisensäurephenylester und p-Tolyl-thioharnstoff (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 922). — Die mit $CaCO_3$ freigemachte Base geht sofort in b-[p-Tolyl]-monothioallophansäure-phenylester über. — $C_{15}H_{14}O_2N_2S + HCl$. Krystallinisch. F: 108° (Zers.).

N-p-Tolyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-p-Tolyl-pseudothiohydantoinsäure $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen äquivalenter Mengen Chloressigsäure, Rhodanammonium und p-Toluidin mit absol. Alkohol (JÄGER, *J. pr.* [2] **16**, 21). — Platte Säulen (aus absol. Alkohol). F: 176—182°. — Wird von Essigsäureanhydrid und Brom nicht angegriffen.

p-Toluidinothioformyl-hydrazin, 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid $C_8H_{11}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim 4-stdg. Kochen von 5 g N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff mit 50 ccm Alkohol und der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat in 50%iger wäßr.

Lösung (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1714). — Blätter (aus Benzol). F: 134—135°. Ziemlich leicht löslich, außer in Ligroin.

p-Tolyl-dithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht beim Zufügen von Schwefel zu einer Mischung von p-Toluidin und CS_2 (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246). Das Ammoniumsalz entsteht aus p-Toluidin, CS_2 und Ammoniak (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 371) in Alkohol (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3026). — Die freie Säure ist nicht beständig; sie zersetzt sich in N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und CS_2 (LO.). — Das Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen Ammoniumsulfid, Ammoniumthiocarbonat, CS_2 und N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (LO.). Die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ geringe Mengen p-Tolyl-thioharnstoff und als Hauptprodukt p-Tolylsenföl, mit 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Gegenwart von Alkali p-Tolyl-cyanamid und p-Tolyl-harnstoff (HE., B.). — $NH_4C_8H_8NS_2$. Prismen. Unlöslich in Alkohol (LO.). Ist in 4 Tln. Wasser von 35° löslich (HE., B.). — $Ba(C_8H_8NS_2)_2$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (LO.). — $Ni(C_8H_8NS_2)_2$. Braune Nadeln. Löslich in Alkohol (LO.). — p-Toluidinsalz $C_8H_9NS_2 + C_7H_9N$. Schuppen. F: 54° (Zers.); wird von Alkohol unter Abscheidung von Schwefel zersetzt; geht an der Luft in N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff über (HU.).

p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_9H_{11}NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von S-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-isothioharnstoff (S. 956) mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 150—170° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1310). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 84°; etwas mit Wasserdämpfen flüchtig (W., B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure, löslich in kalter verd. Natronlauge; unlöslich in verd. Säuren (W., B.). — Zerfällt bei der Destillation in Methylmercaptan und p-Tolylsenföl (W., B.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak Methylmercaptan und p-Tolyl-thioharnstoff, und mit p-Toluidin N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (W., B.). Scheidet beim Kochen mit alkoh. Kali und Bleinitrat PbS aus (W., B.). Gibt mit ammoniakalischem Silbersalz ein Salz, das leicht in Methylmercaptansilber und p-Tolylsenföl zerfällt (W., B.). Liefert in alkalisch-alkoholischer Lösung mit CH_3I Dithiokohlensäure-dimethylester-p-tolylimid (S. 957) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 811).

p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, p-Tolyl-dithiourethan $C_{10}H_{13}NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von S-Äthyl-N.N'-di-p-tolyl-isothioharnstoff (S. 957) mit CS_2 im geschlossenen Rohr auf 160° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1312). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in verd. Natronlauge. — Zerfällt beim Erhitzen in Äthylmercaptan und p-Tolylsenföl.

N-Methyl-N-cyan-p-toluidin, Methyl-p-tolyl-cyanamid $C_9H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Dimethyl-p-toluidin und Bromcyan unter starker Erwärmung, neben Trimethyl-p-tolyl-ammoniumbromid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2108). — Krystalle. F: 45°. Kp₉: 147°. Leicht löslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure Methyl-p-toluidin.

S.N-Dimethyl-N-p-tolyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3)$: NH. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf S-Methyl-N-p-tolyl-isothioharnstoff (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* **30**, 175). — Öl. — $C_{10}H_{14}N_2S + HI$. F: 190—191°.

S¹.Nᵃ-Dimethyl-Nᶜ-phenyl-Nᵃ-p-tolyl-isodithiobiuret (zur Stellungsbezeichnung vgl. JOHNSON, *Am.* **30**, 171 Anm.) $C_{17}H_{19}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus S.N-Dimethyl-N-p-tolyl-isothioharnstoff und Phenylsenföl (JOHNSON, BRISTOL, *Am.* **30**, 175). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. — $C_{17}H_{19}N_3S_2 + HI$. Prismen. F: 182°.

N-[ε-Brom-n-amyl]-N-cyan-p-toluidin $C_{13}H_{17}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten aus N-p-Tolyl-piperidin und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **40**, 3922). — Nicht destillierbares Öl. Löslich in Äther. — Gibt mit p-Toluidin N.N'-Di-p-tolyl-N-cyan-pentamethylendiamin (S. 978).

N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-N.N'-di-p-tolyl-harnstoff, N-Pikryl-N.N'-di-p-tolyl-harnstoff $C_{21}H_{17}O_7N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und Pikrinsäure in siedendem Benzol (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 532). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 160° dunkler und ist bei 210—211° geschmolzen. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther. — Liefert bei der Spaltung mit alkoh. Natronlauge Pikryl-p-toluidin.

Di-p-tolyl-carbamidsäure-äthylester, Di-p-tolyl-urethan $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid mit Natriumäthylat (HAMMERICH, *B.* **25**, 1824). — Blättchen (aus Alkohol). F: 60—62°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und siedendem Ligroin.

Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-di-p-tolylamid $C_{15}H_{14}ONCl = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot COCl$. *B.* Man schüttelt eine mit konz. Natronlauge versetzte Lösung von p.p-Ditolylamin in Benzol mit einer Lösung von $COCl_2$ in Toluol und läßt dann einen Tag lang stehen (HAMMERICH, *B.* **25**, 1821). Aus p.p-Ditolylamin und Phosgen in Chloroformlösung in Gegenwart von Pyridin (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 12). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103,5° (HA.), 103° (E., HUTH). Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Eisessig und Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol (HA.).

N-Isobutyl-N'.N'-di-p-tolyl-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid und Isobutylamin (HAMMERICH, *B.* **25**, 1822). — Prismatische Säulen. F: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

N-Phenyl-N'.N'-di-p-tolyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 100° (H., *B.* **25**, 1821). — Prismatische Nadeln. F: 135—136°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Tri-p-tolyl-harnstoff $C_{22}H_{22}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid und p-Toluidin (H., *B.* **25**, 1822). — Prismatische Nadeln. F: 188—189°. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in warmem Benzol, Eisessig und Alkohol.

Tetra-p-tolyl-harnstoff $C_{29}H_{28}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von Di-p-tolyl-carbamidsäure-chlorid und p.p-Ditolylamin im geschlossenen Rohr auf 100° (H., *B.* **25**, 1822). — Prismatische Nadeln. F: 78—80,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dianilinoformyl-methylendiamin $C_{29}H_{28}O_2N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-methylendiamin und Phenylisocyanat in trocknem Äther oder Benzol (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 500). — Prismen (aus Alkohol). F: 171° (korr.). Schwer löslich in Petroläther und Äther, leichter in Benzol, sonst leicht löslich. — Wird durch Säuren zu Formaldehyd und N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff verseift.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dianilinothioformyl-methylendiamin $C_{29}H_{28}N_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-methylendiamin und Phenylsenföl in äther. Lösung (SE., SH., *Soc.* **95**, 502). — Prismen (aus Äther). F: 225° (korr.) (Zers.). — Gibt bei der Hydrolyse N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff und Formaldehyd.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-di-o-toluidinothioformyl-methylendiamin $C_{31}H_{32}N_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)]_2CH_2$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-methylendiamin und o-Tolylsenföl (SE., SH., *Soc.* **95**, 503). — Nadeln. F: 141° (korr.). Schwer löslich in Petroläther und Benzol, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit Alkohol oder HCl Formaldehyd.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-di-p-toluidinothioformyl-methylendiamin $C_{31}H_{32}N_4S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)]_2CH_2$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-methylendiamin und p-Tolylsenföl in trocknem Äther oder Benzol (SE., SH., *Soc.* **95**, 502). — Krystalle. F: 174° (korr.). — Gibt bei der Hydrolyse N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Formaldehyd.

N.N'-Di-p-tolyl-N-acetyl-harnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-carbodiimid, Acetanhydrid und Natriumacetat (HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3119). — Nadeln (aus Benzol). F: 140° (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* **35**, 1878) 148° (H., K.).

N-p-Tolyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 270. — *B.* Aus p-Tolyl-thioharnstoff und Acetanhydrid bei gelindem Erwärmen (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3660). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137° (H.). — Geht bei stärkerem Erhitzen in N-p-Tolyl-N'-acetyl-thioharnstoff über (H.). Liefert bei der Einw. von Natronlauge p-Tolyl-thioharnstoff und Essigsäure, neben Spuren von Rhodanwasserstoff (H., KÖNIG, *B.* **33**, 3035).

N.N'-Di-p-tolyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Acetanhydrid bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 3657). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 108°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in CS_2.

N.N'-Di-p-tolyl-N-propionyl-thioharnstoff $C_{18}H_{20}ON_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Propionsäureanhydrid (HU., *B.* **32**, 3657). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°.

N.N'-Di-p-tolyl-N-benzoyl-harnstoff $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-carbodiimid und Benzoylchlorid in Pyridin (HELLER,

Kühn, *B.* **37**, 3118). Aus Di-p-tolyl-carbodiimid, Benzoesäure und benzoesaurem Natrium in Benzol (Heller, K., *B.* **37**, 3118). — Nadeln (aus Aceton). F: 152—153°. Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

N-Benzoyl-N-cyan-p-toluidin, p-Tolyl-benzoyl-cyanamid $C_{15}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von p-Tolyl-cyanamid mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Heller, Bauer, *J. pr.* [2] **65**, 373). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126°.

p-Tolylisocyanat, p-Tolylcarbonimid $C_8H_7ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CO$. *B.* Man leitet einen kräftigen Strom von $COCl_2$ über geschmolzenen N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (Kühn, Henschel, *B.* **21**, 505 Anm.). Aus salzsaurem p-Toluidin und $COCl_2$ (Frentzel, *B.* **21**, 411). Aus p-Tolyl-carbamidsäure-äthylester und P_2O_5 (Hofmann, *B.* **3**, 656). Aus p-Tolyl-harnstoff in überschüssiger verd. Salzsäure mit $NaNO_2$ (Haager, Doht, *M.* **27**, 273). Beim Erhitzen von p-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester, neben Äthylmercaptan (Will, Bielschowski, *B.* **15**, 1313). — Heftig riechende Flüssigkeit. Kp_{751}: 187° (K., H.).

Kohlensäure-dichlorid-p-tolylimid, p-Tolylisocyaniddichlorid $C_8H_7NCl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl_2$. *B.* Aus p-Tolylisocyanid (S. 909), gelöst in $CHCl_3$, und Chlor (Nef, *A.* **270**, 321). — Stechend riechendes Öl. Kp: 225—226°.

O-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-isoharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von Di-p-tolyl-carbodiimid mit Methylalkohol auf 180° bis 200°, neben einem Körper vom Kp_{14}: 86—88° (Dains, *Am. Soc.* **21**, 146). Man fügt 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff in Äther zu einer äther. Lösung von Di-p-tolyl-carbodiimid und zu dem hierbei entstandenen N.N'-Di-p-tolyl-chlorameisensäure-amidin eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat (D.). — Dickes Öl. Kp_{15}: 220°.

O-Propyl-N.N'-di-p-tolyl-isoharnstoff $C_{18}H_{22}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von Di-p-tolyl-carbodiimid mit n-Propylalkohol auf 180° (D., *Am. Soc.* **21**, 147). — Öl. Kp_{16}: 221°.

N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-chlorformamidin $C_{20}H_{17}N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-harnstoff und PCl_5 (Steindorff, *B.* **37**, 966). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105—107°. Kp_{26}: 240—250°.

Kohlensäure-phenylimid-p-tolylimid, Phenyl-p-tolyl-carbodiimid $C_{14}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von HgO in ein kochendes Gemisch aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-thioharnstoff und Benzol (Huhn, *B.* **19**, 2407). — Öl, das bei längerem Stehen glasartig erstarrt. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in warmem Benzol. — Geht durch Kochen mit Wasser in N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff über. Zerfällt beim Erhitzen mit CS_2 auf 200°, in Phenylsenföl und p-Tolylsenföl.

Kohlensäure-bis-p-tolylimid, Di-p-tolyl-carbodiimid $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Benzollösung von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit HgO (Will, *B.* **14**, 1488). Beim Erhitzen von S.N-Carbonyl-N.N'-di-p-tolyl-isothioharnstoff $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \quad\; S\text{—}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) über den Schmelzpunkt (Will). — Prismen (aus Äther). F: 57—59° (Schall, *J. pr.* [2] **64**, 263 Anm.), 60° (Will). Kp_{20}: 221° bis 223° (Dains, *Am. Soc.* **21**, 146). Sehr leicht löslich in Benzol und Äther (Will). — Verwandelt sich beim Stehen teilweise in die trimere Verbindung vom Schmelzpunkt 148—149° (trimeres Di-p-tolyl-carbodiimid) (Sch., Paschkowetzky, *B.* **25**, 2891; vgl. dazu v. Miller, Plöchl, *B.* **27**, 1283; **28**, 1008). Geht beim Erwärmen mit Wasser, Alkalien oder Säuren in N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff über (Will). Gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 180—200° O-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-isoharnstoff (s. o.) (Da.). Gibt mit Acetanhydrid und Natriumacetat N.N'-Di-p-tolyl-N-acetyl-harnstoff (Heller, Kühn, *B.* **37**, 3118). Gibt mit Benzoylchlorid und Pyridin oder mit Benzoesäure und benzoesaurem Natrium in Benzol N.N'-Di-p-tolyl-N-benzoyl-harnstoff (He., Kühn). Verbindet sich mit Anilin zu N-Phenyl-N'.N''-di-p-tolyl-guanidin (Will). — $2C_{15}H_{14}N_2 + 3HCl$. *B.* Durch Sättigen einer $5^0/_0$igen Lösung des Di-p-tolyl-carbodiimids in Benzol mit trocknem Chlorwasserstoff (Da., *Am. Soc.* **21**, 155). Krystalle. F: 126—127°. — $2C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. *B.* Aus äther. Lösung von Di-p-tolyl-carbodiimid und H_2PtCl_6 (Da.). Gelb. F: 155—160° (Zers.).

Hochschmelzendes Di-p-tolyl-carbodiimid, trimeres Di-p-tolyl-carbodiimid vom Schmelzpunkt 148—149° $C_{45}H_{42}N_6 =$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C{<}\begin{matrix} N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3) \\ N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. Syst. No. 3889.

N.N'.N''-Tri-p-tolyl-guanidin $C_{22}H_{23}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit Kupfer (MERZ, WEITH, *Z.* **1868**, 610) oder mit Sublimat (BUFF, *B.* **2**, 499) oder beim Behandeln desselben in alkoh. Lösung in Gegenwart von p-Toluidin mit PbO (HOFMANN, *B.* **2**, 459). Bei mehrstündigem Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (BARR, *B.* **19**, 1768). Beim Behandeln von p-Tolylisocyanid-dichlorid (S. 955) mit p-Toluidin (NEF, *A.* **270**, 322). — Nadeln (aus Ligroin) oder Prismen. F: 123° (M., W.). Löslich in 13,5 Teilen Alkohol bei 0°, kaum löslich in siedendem Wasser (M., W.). — $C_{22}H_{23}N_3 + HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich in 170 Teilen Wasser von 0°, sehr leicht löslich in Alkohol (M., W.). — $2C_{22}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Löslich in 2200 Teilen Wasser von 0° (M., W.). — $C_{22}H_{23}N_3 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). Löslich in 1400 Teilen Wasser von 0° (M., W.). — $2C_{22}H_{23}N_3 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser) (M., W.).

p-Tolylisothiocyanat, p-Tolylsenföl $C_8H_7NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$. *B.* Beim 5—6-stdg. Erhitzen von p-Tolyl-thioharnstoff mit der 4—5-fachen Menge 30%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (LIEBERMANN, NATANSON, *B.* **13**, 1576; *A.* **207**, 160). Beim Erhitzen von p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester, neben Methylmercaptan (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1311). Beim Kochen äquimolekularer Mengen N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und Carbodiphenylimid mit Salzsäure und Alkohol, neben Diphenyl-p-tolyl-guanidin (WEITH, *B.* **9**, 815). Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff und P_2O_5 (HOFMANN, *B.* **1**, 173). Beim Kochen von N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* **59**, 404; v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] **75**, 205). — *Darst.* Man erhitzt 1 Teil p-Tolyl-thioharnstoff mit 2—3 Teilen Phosphorsäurelösung (D: 1,7) (Ho., *B.* **15**, 986). — Nadeln (aus Äther). F: 26°; Erstarrungspunkt: 22°; Kp: 237° (Ho., *B.* **1**, 173). — Bildet mit Chlor und Brom sehr unbeständige Additionsprodukte, welche von Wasser und Alkohol sofort in HCl (bezw. HBr) und „p-Tolylsenföloxyd" $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C — N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ S \cdot S \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) zerlegt werden (HELMERS, *B.* **20**, 787). Erhitzt man p-Tolylsenföl mit $AlCl_3$ auf dem Wasserbade und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so wird „p-Tolylsenfölsulfid" $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C — N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ S \cdot S \cdot CS \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) erhalten (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3527; GA., *J. pr.* [2] **59**, 577). p-Tolylsenföl addiert sich an aromatische Kohlenwasserstoffe oder Phenoläther in Gegenwart von $AlCl_3$ zu Thiocarbonsäure-toluididen; so z. B. entsteht mit Toluol Thio-p-toluylsäure-p-toluidid (S. 929), mit Anisol Thioanissäure-p-toluidid (S. 966) (FRIEDMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3527; TUST, GA., *B.* **25**, 3530; GA., *J. pr.* [2] **59**, 576, 586). Wird p-Tolylsenföl mit der berechneten Menge ω-Brom-acetophenon in alkoh. Lösung 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf ca. 110° erhitzt, so entsteht 2-Oxo-4-phenyl-3-p-tolyl-thiazoldihydrid $\begin{matrix} OC — N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ S \cdot CH:C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4279) (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] **75**, 206). Zur Einw. von α-Benzaldoxim auf p-Tolylsenföl vgl. PAWLEWSKI, *B.* **37**, 159; v. WA., STENZ, *J. pr.* [2] **74**, 228 Anm. 1. p-Tolylsenföl reagiert mit β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von β-Imino-propan-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäure-p-toluidid (S. 973); bei erhöhter Temperatur entsteht daneben eine bei 278—279° schmelzende Verbindung, wahrscheinlich das Methyl-p-tolyl-thiouracil $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle \begin{matrix} CS \cdot NH \\ CO \cdot CH \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$ (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 21).

Monothiokohlensäure-S-methylester-O-äthylester-p-tolylimid $C_{11}H_{15}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester mit verd. Natronlauge und Methyljodid (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* **207**, 163). Beim längeren Erhitzen des Silbersalzes des p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylesters (S. 946) und CH_3I in Äther im geschlossenen Rohr auf 100° (L., N., *A.* **207**, 162). — Flüssig. Siedet oberhalb 250° nicht ganz unzersetzt.

Monothiokohlensäure-diäthylester-p-tolylimid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester mit verd. Natronlauge und Äthyljodid (L., N., *A.* **207**, 163). Beim längeren Erhitzen des Silbersalzes des p-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylesters und Äthyljodid in Äther (L., N.). — Flüssig. Siedet unter teilweiser Zersetzung (Abscheidung von Mercaptan) oberhalb 250°. — Zerfällt mit alkoh. Ammoniak bei 150° unter Abscheidung von Mercaptan. Wird von 30—40%iger Schwefelsäure bei 180° in p-Toluidin und Thiokohlensäure-O.S-diäthylester gespalten.

S-Methyl-N.N'-di-p-tolyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von N.N'-Di-p-tolyl-thio-

harnstoff mit Methyljodid (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, in Äther und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen für sich in Di-p-tolyl-carbodiimid und Methylmercaptan. Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Di-p-tolyl-harnstoff und Methylmercaptan. Liefert beim Kochen mit Anilin N-Phenyl-N'.N''-di-p-tolyl-guanidin und beim Erhitzen mit CS_2 auf 100° p-Tolylsenföl und p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester. Beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 160—180° werden p-Toluidin und p-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-methylester gebildet. — $C_{16}H_{18}N_2S + HCl$. F: 173°. — $C_{16}H_{18}N_2S + H_2SO_4$. F: 155—156°.

S-Äthyl-N.N'-di-p-tolyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* **15**, 1312). Beim Zusammenstehen von Äthylmercaptan mit Di-p-tolyl-carbodiimid (W., B.). — Nadeln. F: 87°. — Zerfällt bei der Destillation in Äthylmercaptan und Di-p-tolyl-carbodiimid. — $C_{17}H_{20}N_2S + HCl$. F: 180°. Schwer löslich in Wasser.

Dithiokohlensäure-dimethylester-p-tolylimid $C_{10}H_{13}NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylester in alkalisch-alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 811, 812). — Flüssig. Erstarrt in verflüssigtem Methylchlorid nicht. Kp: 315°. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln und in ziemlich konz. Säuren. Besitzt keinen basischen Charakter und bildet nur schwierig Salze.

S.S'-Dimethyl-N.N'-di-p-tolyl-isothiuramdisulfid $C_{18}H_{20}N_2S_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot S\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation des p-Tolyl-dithiocarbamidsäure-methylesters mit $FeCl_3$ in Alkohol (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 815). — Nadeln. F: 158°.

p-Toluidin-N.N-dicarbonsäure-äthylester-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-allophansäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des dimeren p-Tolylisocyanats $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<\substack{CO\\CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 3587) mit absol. Alkohol (FRENTZEL, *B.* **21**, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

p-Toluidin-N.N-dicarbonsäure-anilid-p-toluidid, ω-Phenyl-ms.ω'-di-p-tolyl-biuret $C_{22}H_{21}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und Phenylisocyanat bei 160—170° (KÜHN, HENSCHEL, *B.* **21**, 505). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

p-Toluidin-N.N-dicarbonsäure-di-p-toluidid, ms.ω.ω'-Tri-p-tolyl-biuret $C_{23}H_{23}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und p-Tolylisocyanat bei 150° (K., H., *B.* **21**, 506). — F: 155—156°.

p-Toluidin-N.N-dicarbonsäure-bis-[N.N'-diphenyl-amidin], Tetraphenyl-p-tolyl-biguanid $C_{33}H_{29}N_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Entsteht neben N.N'-Diphenyl-N''-p-tolyl-guanidin bei 2-tägigem Stehen von 2 Mol.-Gew. Carbodiphenylimid mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin, gelöst in Alkohol (MARCKWALD, *A.* **286**, 359). — Kryställchen (aus absol. Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — $C_{33}H_{29}N_5 + HCl$. F: 156° (Zers.). — $2C_{33}H_{29}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber amorpher Niederschlag. F: 136°.

p-Toluidin-N-carbonsäuremethylester-N-thiocarbonsäureamid, N-p-Tolyl-N-carbomethoxy-thioharnstoff, b-[p-Tolyl]-monothioallophansäure-methylester[1]) $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des N-p-Tolyl-isothioharnstoff-S-carbonsäuremethylesters (S. 952) beim Kochen mit Wasser (DIXON, *Soc.* **83**, 563; vgl. D., TAYLOR, *Soc.* **91**, 912). — Prismen. F: 175—176°. Schwer löslich in Wasser.

p-Toluidin-N-carbonsäureäthylester-N-thiocarbonsäureamid, N-p-Tolyl-N-carbäthoxy-thioharnstoff, b-[p-Tolyl]-monothioallophansäure-äthylester[1]) $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man neutralisiert das Additionsprodukt aus p-Tolyl-thioharnstoff und Chlorameisensäureäthylester mit Alkalilauge und läßt das sich abscheidende Öl fest werden (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **91**, 919). — F: 146—147°.

p-Toluidin-N-carbonsäurephenylester-N-thiocarbonsäureamid, b-[p-Tolyl]-monothioallophansäure-phenylester[1]) $C_{15}H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO_2\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Neutralisieren des salzsauren Salzes des N-p-Tolyl-isothioharnstoff-S-carbonsäure-phenylesters mit $CaCO_3$ (D., T., *Soc.* **91**, 922). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und Glykolsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

p-Toluidinoessigsäure, N-p-Tolyl-glycin $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des p-Toluidinoessigsäure-äthylesters (s. u.) mit konz. Kalilauge (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2282). Durch Verseifung des entsprechenden Amids (s. u.) mit 28%iger Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SIEBER, *B.* **31**, 2715). Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von p-Toluidin auf Chloressigsäure in siedendem Wasser und krystallisiert nach Abscheidung der Hauptmenge der Reaktionsprodukte aus der Mutterlauge bei längerem Stehen aus (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 487). p-Tolyl-glycin entsteht auch durch Einw. von Eisen und Monochloressigsäure auf 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) in der Wärme (Höchster Farbw., D.R.P. 175797; *C.* **1906** II, 1700). — Platten (aus Äther + Petroläther) (v. M., P., S.). F: 120—121° (St.). Unlöslich in kaltem Wasser (St.) und Petroläther, sonst leicht löslich (v. M., P., S.). An der Luft sehr unbeständig (v. M., P., S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,5 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 642). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (B., H.). — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2$. Grüne Nadeln; schwer löslich in Wasser; scheidet sich aus der blauen Lösung in konz. Ammoniak beim Verdunsten unverändert ab; wird durch NaOH zersetzt (LEY, *B.* **42**, 368).

p-Toluidinoessigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin (P. MEYER, *B.* **8**, 1160; BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2280). — Triklin pinakoidal (DOSS, *B.* **25**, 2281; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **4**, 392). F: 48—49° (P. M.; B., H.), 52—53° (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 488). Siedet unter geringer Zersetzung bei 279° (B., H.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in Salzsäure und Äther (P. M.). — Bildet bei der Einw. von Natrium und Alkohol eine N-Natriumverbindung, die bei der Einw. von Wasser wieder in p-Toluidinoessigsäure-äthylester übergeht (GAULT, *C. r.* **145**, 126; *Bl.* [4] **3**, 371).

p-Toluidinoessigsäure-amid, p-Toluidinoacetamid $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt äquimolekulare Mengen Chloracetamid und p-Toluidin auf 100° (P. MEYER, *B.* **8**, 1160) oder unter Zusatz von trocknem Natriumacetat auf 130° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2473); man löst das Produkt in heißer verd. Salzsäure und krystallisiert das beim Erkalten Ausgeschiedene aus Wasser um (P. MEY.). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf das entsprechende Nitril (s. u.) (v. MILLER, PLÖCHL, SIEBER, *B.* **31**, 2714; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 142559; *C.* **1903** II, 81). — Schuppen (aus Wasser). F: 168° (v. M., PL., S.; B.A.S.F.), 162—163° (Zers.) (P. MEY.). Unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol (P. MEY.; v. M., PL., S.) und in Benzol (v. M., PL., S.).

p-Toluidinoessigsäure-anilid $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-anilid (S. 243) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. p-Toluidin (P. MEYER, *B.* **8**, 1163). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). F: 82—83°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, leicht löslich in Alkohol und Äther.

p-Toluidinoessigsäure-benzalamid, Benzaldehyd-[N-p-tolyl-glycyl]-imid $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit Benzaldehyd und KCN, neben p-Toluidinoessigsäure-amid (s. o.) und α-Oxy-β-p-toluidino-α-benzalamino-propionsäure (S. 973) (v. MILLER, PLÖCHL, SIEBER, *B.* **31**, 2711). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf p-Toluidinoessigsäurenitril (s. u.) und Benzaldehyd, neben p-Toluidinoessigsäure-amid (v. M., P., S.). — Säulen (aus Alkohol). F: 245°. — Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen Benzaldehyd, p-Toluidinoessigsäure und Salmiak.

p-Toluidinoacetyl-carbamidsäure-äthylester, [N-p-Tolyl-glycyl]-urethan $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurze Einw. von p-Toluidin auf Chloracetyl-urethan (Bd. IV, S. 26) (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 341). — Nadeln. Schmilzt zwischen 90° und 100° unter Zersetzung.

[N-p-Tolyl-glycyl]-harnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf Chloracetyl-harnstoff (Bd. III, S. 62) (F., B., *Ar.* **237**, 333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°.

N-Phenyl-N'-[N-p-tolyl-glycyl]-harnstoff $C_{16}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und N-Phenyl-N'-chloracetyl-harnstoff (S. 356) (F., B., *Ar.* **237**, 335). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°.

p-Toluidinoessigsäure-nitril, p-Toluidinoacetonitril, Cyanmethyl-p-toluidin $C_9H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben p-Toluidin-N.N-diessigsäurediamid (S. 959) beim Erhitzen des p-Toluidinoessigsäure-amids (s. o.) (P. MEYER, *B.* **8**, 1163). Aus Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit HCN in äther. Lösung (v. MILLER, PLÖCHL, SIEBER, *B.* **31**, 2714) oder mit wäßr. Blausäure bei 80—100° (Bad. Anilin-

u. Sodaf., D.R.P. 157617; *C.* **1905** I, 316). Aus der Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 908) und wäßr. Cyankaliumlösung (B.A.S.F., D.R.P. 132621; *C.* **1902** II, 315; KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4082; BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2801). Aus 1 Mol.-Gew. freiem oder salzsaurem Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) und 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in Wasser oder wäßr. Alkohol auf dem Wasserbade (B.A.S.F., D.R.P. 142559; *C.* **1903** II, 81). — Krystallblätter. F: 62° (B.A.S.F., D.R.P. 132621), 61° (Zers.) (v. M., PL., SIE.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin (B.A.S.F.).

[Methyl-p-toluidino]-essigsäurenitril, Methyl-cyanmethyl-p-toluidin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Methyl-p-toluidin durch Behandlung mit Natriumdisulfitlösung und Formaldehyd und nachfolgende Einw. von KCN (v. BRAUN, *B.* **41**, 2109). — F: 57°. Kp_9: 156—157°. — Läßt sich durch Behandeln mit Brom in Chloroform oder Eisessig und darauffolgendes Zufügen von Wasser in N-Methyl-N-[2-brom-4-methyl-phenyl]-aminoessigsäure-nitril (S. 992) überführen; intermediär entsteht dessen Hydrobromid(?), das sehr leicht hydrolysiert wird (v. BRAUN, *B.* **41**, 2111). Gibt mit Methyljodid Dimethylcyanmethyl-p-tolylammoniumjodid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2136).

[Methyl-p-toluidino]-essigsäuremethylester-jodmethylat, Dimethyl-[carbomethoxy-methyl]-p-tolyl-ammoniumjodid $C_{12}H_{18}O_2NI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NI(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-p-toluidin (S. 902) und Jodessigsäuremethylester (Bd. II, S. 222) (WEDEKIND, *B.* **35**, 771). — Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **35**, 772; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 392). Erweicht gegen 120°; schmilzt bei 124—125° (Zers.) (W.). — Zerfällt bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 130—140° unter Bildung von Trimethyl-p-tolyl-ammoniumjodid (S. 904) (W.).

[Methyl-p-toluidino]-essigsäurenitril-jodmethylat, Dimethyl-cyanmethyl-p-tolylammoniumjodid $C_{11}H_{15}N_2I = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NI(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Dimethyl-p-toluidin und Jodacetonitril (Bd. II, S. 223) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2136). Aus Methyl-p-toluidino-essigsäurenitril mit CH_3I (v. B.). — Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 100° unter Bildung von Trimethyl-p-tolyl-ammoniumjodid, Jodacetonitril und Methyl-p-toluidinoessigsäure-nitril.

[Äthyl-p-toluidino]-essigsäure, N-Äthyl-N-p-tolyl-glycin $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyl-p-toluidin (S. 904) mit Chloressigsäure auf 100—120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 63309; *Frdl.* **3**, 278). — Öl.

[Acetyl-p-toluidino]-essigsäure, N-p-Tolyl-N-acetyl-glycin, N-p-Tolyl-acetursäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus der Natriumverbindung des Acet-p-toluidids mit Chloressigester und Benzol; man verseift mit alkoh. Kalilauge (PAAL, OTTEN, *B.* **23**, 2596). — Große Blätter (aus heißem Wasser). F: 174—175° (P., O.), 175—176° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2286). Unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol, Wasser und Äther, sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $21,9 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 642). — $NaC_{11}H_{12}O_3N + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (P., O.).

N-p-Tolyl-N-aminoformyl-glycin, p-Tolyl-hydantoinsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Schmilzt man äquivalente Mengen N-p-Tolyl-glycin und Harnstoff zusammen, so entstehen vier Körper. Beim Auskochen des Produktes mit Alkohol bleibt p-Tolyl-hydantoin (Syst. No. 3587) und ein bei 174° schmelzender Körper ungelöst zurück. Im Alkohol gelöst bleiben ein in Nadeln vom Zersetzungspunkt 200° krystallisierender Körper und p-Tolyl-hydantoinsäure, welche durch NH_3 getrennt werden können. In Ammoniak löst sich nur p-Tolyl-hydantoinsäure (SCHWEBEL, *B.* **11**, 1128). — Zersetzt sich oberhalb 200°. In kaltem Wasser und Alkohol unlöslich; löst sich allmählich in siedendem Alkohol und sehr leicht in Ammoniak. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

[N-p-Tolyl-N-carbäthoxy-glycin]-amid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluidinoacetamid und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Natriumacetatlösung (A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] **35**, 125). — Krystalle. F: 153°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

p-Toluidin-N.N-diessigsäure, p-Tolyliminodiessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$(?). Zur Frage der Existenz der p-Tolyliminodiessigsäure vgl. STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 482. — *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g N-p-Tolyl-glycin mit 6 g Chloressigsäure und 10 g Na_2CO_3, gelöst in Wasser, auf 100° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2285). — Nadeln. Zersetzt sich bei 100°, ist bei 120° vollständig geschmolzen; leicht löslich in heißem Wasser und $CHCl_3$, in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin (B., H.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 645.

Diamid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Ist das Hauptzersetzungsprodukt des p-Toluidinoacetamids in der Hitze (MEYER, *B.* **8**, 1163). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Glykolsäure-p-toluidid $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 15 g Polyglykolid (Syst. No. 2759) und 28 g p-Toluidin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 63). Durch Kochen molekularer Mengen Glykolsäure und p-Toluidin (B., W.). — Nadeln (aus Wasser). F: 143°. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Wasser, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, Äther und CS_2. — Läßt sich durch Behandlung mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 in Chloroformlösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in Phosphoryl-tris-[glykolsäure-p-toluidid] (s. u.) und Chloracet-p-toluidid (S. 921) überführen. Beim Erhitzen von trocknem Glykolsäure-p-toluidid mit PCl_5 auf 100° entsteht die Verbindung $C_{18}H_{17}N_2Cl_3$ (s. u.). Erwärmt man Glykolsäure-p-toluidid mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 in Benzollösung und macht dann mit Sodalösung alkalisch, so erhält man Oxalsäure-di-p-toluidid (S. 931).

Verbindung $C_{18}H_{17}N_2Cl_3$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von Glykolsäure-p-toluidid mit PCl_5 auf 100° (B., W., *A.* **279**, 63). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 270°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Liefert bei längerem Erhitzen mit verd. Alkohol, rascher nach Zusatz von Sodalösung, die Verbindung $C_{18}H_{16}N_2Cl_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{16}N_2Cl_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{18}H_{17}N_2Cl_3$ (s. o.) mit verd. Alkohol und Sodalösung (B., W., *A.* **279**, 64). — Nädelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 133°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

Äthoxyessigsäure-p-toluidid $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromacet-p-toluidid (S. 922) und alkoh. Kalilauge (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 435). — Prismen (aus Äther). F: 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-tert.-Butyl-phenoxyessigsäure-p-toluidid $C_{19}H_{23}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-tert.-Butyl-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 524) mit p-Toluidin (BRADLEY, KNIFFEN, *Am.* **19**, 76). — Schneeweiße Krystalle (aus Ligroin). F: 122°.

2-Oxy-phenoxyessigsäure-p-toluidid, Brenzcatechin-O-essigsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von brenzcatechin-O-essigsaurem p-Toluidin (S. 898) (LUDEWIG, *J. pr.* [2] **61**, 359). — Blättchen (aus Alkohol). F: 147°.

Phosphorsäure-bis-[(p-toluidinoformyl)-methyl-ester](?) $C_{18}H_{21}O_6N_2P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O)_2PO\cdot OH$(?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Glykolsäure-p-toluidid mit PCl_5 behandelt und die Reaktionsmasse mit Sodalösung zersetzt (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 66). — F: 255—257°.

Phosphoryl-tris-[glykolsäure-p-toluidid] $C_{27}H_{30}O_7N_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O)_3PO$. *B.* Man behandelt 1 Mol.-Gew. Glykolsäure-p-toluidid (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in Chloroform und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 65). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig in der Wärme, schwer in den kalten Lösungsmitteln.

Mercaptoessigsäure-p-toluidid, Thioglykolsäure-p-toluidid $C_9H_{11}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus [Carbaminyl-thioglykolsäure]-p-toluidid (S. 961) durch Lösen in heißem 10%igem Ammoniak (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 47). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°.

Methylmercaptoessigsäure-p-toluidid, S-Methyl-thioglykolsäure-p-toluidid $C_{10}H_{13}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und CH_3I in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 47). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103°.

Äthylmercaptoessigsäure-p-toluidid, S-Äthyl-thioglykolsäure-p-toluidid $C_{11}H_{15}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und C_2H_5I in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 48). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—85°.

Propylmercaptoessigsäure-p-toluidid, S-Propyl-thioglykolsäure-p-toluidid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Propylbromid in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 48). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81°.

Isopropylmercaptoessigsäure-p-toluidid, S-Isopropyl-thioglykolsäure-p-toluidid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Isopropylbromid in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 49). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66—67°.

Phenylsulfonessigsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 2) und Chloressigsäure-p-toluidid

[1]) Siehe die Anmerkung auf S. 481.

(GROTHE, *Ar.* **238**, 594). — Nadeln. F: 153°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig.

p-Tolylsulfonessigsäure-p-toluidid $C_{16}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 9) und Chloressigsäure-p-toluidid (GROTHE, *Ar.* **238**, 595). — Nadeln. F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Benzylmercaptoessigsäure-p-toluidid, S-Benzyl-thioglykolsäure-p-toluidid $C_{16}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74°.

[β-Oxy-äthyl]-mercaptoessigsäure-p-toluidid, S-[β-Oxy-äthyl]-thioglykolsäure-p-toluidid $C_{11}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Äthylenchlorhydrin (Bd. I, S. 337) in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 48). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°.

S.S'-Äthylen-bis-[thioglykolsäure-p-toluidid] $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Äthylenbromid in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 48). — Nadeln (aus Eisessig). F: 194—195°.

S.S'-Isopropyliden-bis-[thioglykolsäure-p-toluidid] $C_{21}H_{26}O_2N_2S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S)_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Thioglykolsäure-p-toluidid in Aceton (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 48). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182° bis 183°.

S.S'-Benzal-bis-[thioglykolsäure-p-toluidid] $C_{25}H_{26}O_2N_2S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S)_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Thioglykolsäure-p-toluidid in überschüssigem Benzaldehyd (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 49). — Nadeln (aus Eisessig). F: 185—186°.

[Carbomethoxy-mercaptoessigsäure]-p-toluidid, [Carbomethoxy-thioglykolsäure]-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°.

[Carbäthoxy-mercaptoessigsäure]-p-toluidid, [Carbäthoxy-thioglykolsäure]-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-p-toluidid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-p-toluidid $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloressigsäure, p-Toluidin und Rhodankalium in wäßr. Lösung (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 47). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 196°.

Rhodanessigsäure-p-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Chloracet-p-toluidid und Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 150). — Prismen (aus Benzol oder absol. Alkohol). F: ca. 85°. — Beim Erhitzen entsteht das labile p-Tolyl-pseudothiohydantoin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\langle{C(:NH)-S \atop CO-CH_2}$ (Syst. No. 4298).

[Thiocarbomethoxy-thioglykolsäure]-p-toluidid, Methylxanthogenessigsäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloracet-p-toluidid und methylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure]-p-toluidid, Äthylxanthogenessigsäure-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracet-p-toluidid und äthylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoh. Lösung (F., R., *Ar.* **244**, 84). — Nadeln. F: 136°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Eisessig und Wasser.

Propylxanthogenessigsäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_2NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloracet-p-toluidid und propylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoh. Lösung (F., R., *Ar.* **244**, 84). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°. Gleicht in Bezug auf Löslichkeit der Äthylverbindung.

[Aminothioformyl-mercaptoessigsäure]-p-toluidid, [Thiocarbaminyl-thioglykolsäure]-p-toluidid $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-p-toluidid und Thioessigsäure in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 150).

Thiodiglykolsäure-mono-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiodiglykolsäureanhydrid (Syst. No. 2759) und 1 Mol.-Gew. p-Toluidin,

beide gelöst in $CHCl_3$ (ANSCHÜTZ, BIERNAUX, *A.* **273**, 70). Aus Thioglykolsäure-p-toluidid (S. 960) und Chloressigsäure in alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 50). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101—102° (BECK., F., BEY.), 95° (A., BI.).

Thiodiglykolsäure-methylester-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloressigsäuremethylester in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] 74, 50). — Krystalle. F: 38—39°.

Thiodiglykolsäure-äthylester-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloressigsäureäthylester in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 50). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 46—47°.

Thiodiglykolsäure-amid-p-toluidid $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloracetamid in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 50). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 148—149°.

Thiodiglykolsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2S$. B. Aus Chloracet-p-toluidid und KHS in alkoh. Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 602). Aus Thioglykolsäure-p-toluidid und Chloracet-p-toluidid in alkoh. Kalilauge (BECK., F., BEY., *J. pr.* [2] **74**, 50). — Nadeln. F: 194° (G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol, löslich in warmem Eisessig (G.).

Sulfondiessigsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_4N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2SO_2$. B. Aus Thiodiglykolsäure-di-p-toluidid und Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure (GROTHE, *Ar.* **238**, 605). — Blättchen. F: 221°.

Dithiodiglykolsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. B. Aus einer mit HCl angesäuerten alkoh. Lösung von Thioglykolsäure-p-toluidid durch Eisenchlorid (BECKURTS, FRERICHS, BEYER, *J. pr.* [2] **74**, 47). — Farblose Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 180—182° (BECK., FR., BEY.). — Gibt beim Kochen mit 25%iger Natronlauge Thioglykolsäure-p-toluidid und Monothiooxalsäure-di-p-toluidid (S. 932) (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 110).

Selencyanessigsäure-p-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2Se = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. B. Aus Chloracet-p-toluidid und Selencyannatrium (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 206). — Flache Nadeln. F: 160°. Löslich in Eisessig und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

Selendiglykolsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2Se = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2Se$. B. Beim Kochen von Diselendiglykolsäure-di-p-toluidid mit NaOH, neben Monoselenooxalsäure-di-p-toluidid (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 121). Aus Chloracet-p-toluidid und K_2Se in Alkohol (F., W.). — F: 217—218°. Löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Diselendiglykolsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2Se_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se—]_2$. *B.* Durch Hinzufügen von 6 ccm rauchender Salzsäure zu einer Lösung von 2 g Selencyanessigsäure-p-toluidid in 10 ccm heißem Eisessig (H. FRERICHS, *Ar.* **241**, 206). — Farblose Nadeln. F: 174°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, leichter in heißem Alkohol.

α-p-Toluidino-propionsäure, N-p-Tolyl-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Zerlegen des Amids dieser Säure durch HCl (TIEMANN, STEPHAN, B. **15**, 2037). Durch Verseifung des zugehörigen Äthylesters mit Kalilauge im Dampfstrom (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, B. **25**, 2305). Durch 3-stdg. Kochen von 20 g α-Brom-propionsäure, 28 g p-Toluidin und 400 ccm Wasser am Rückflußkühler (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 495). — Blätter (aus 50%igem Alkohol). F: 158° (B., H.; STEPP.), 152° (T., STEPH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol (B., H.; STEPP.), Äther, Chloroform und Eisessig (B., H.). Wird von verd. Alkalien und Mineralsäuren leicht aufgenommen (B., H.; STEPP.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (T., STEPH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,69 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 642).

α-p-Toluidino-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von 3 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäure-äthylester auf dem Wasserbade (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, B. **25**, 2305). — Tafeln. F: 35°. Kp: 278—279°. — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$. F: 131—132° (B., *B.* **30**, 2469).

α-p-Toluidino-propionsäure-amid $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Behandeln des entsprechenden Nitrils mit H_2SO_4, in der Kälte (TIEMANN, STEPHAN, B. **15**, 2037). — *Darst.* Aus p-Toluidin und α-Brom-propionsäure-amid durch Erwärmen bis 80° (BISCHOFF, B. **30**, 2474). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145° (T., STEPH.; B.), 144° (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 495). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (T., STEPH.).

α-p-Toluidino-propionsäure-ureid, [N-p-Tolyl-alanyl]-harnstoff $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 6 g [α-Brom-

propionyl}-harnstoff (Bd. III, S. 63) mit 6,5 g p-Toluidin und 60 ccm Alkohol am Rückflußkühler (ERERICHS, HOLLMANN, *Ar.* **243**, 704). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser.

α-p-Toluidino-propionsäure-nitril, [α-Cyan-äthyl]-p-toluidin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Zu einem Gemisch von 43 g p-Toluidin und 50 g absol. Blausäure in Äther bringt man 22 g Acetaldehyd unter Kühlung (STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 496). Aus Acetaldehydcyanhydrin (Bd. III, S. 284) und p-Toluidin bei 100° (TIEMANN, STEPHAN, *B.* **15**, 2037). — Blättchen (aus Alkohol). F: 81—82°; fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (T., STEPHAN). — Unzersetzt löslich in kalter, konzentrierter Salzsäure; beim Erwärmen damit erfolgt Zersetzung unter Bildung von HCN und p-Toluidin (T., STEPHAN). Wird von konz. Schwefelsäure in der Kälte in das Amid übergeführt (T., STEPHAN).

α-[Acetyl-p-toluidino]-propionsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-p-Toluidino-propionsäure und Essigsäureanhydrid bei 160° am Rückflußkühler (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2305). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166° (B., H.). Schwer löslich in CS_2, Ligroin und kaltem Benzol (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $10,4 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 649).

Milchsäure-p-toluidid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit p-Toluidin (LEIPEN, *M.* **9**, 49). — Nadeln (aus kochendem Wasser). F: 102—103° (L.), 109° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 89). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L.). — Durch Behandlung mit PCl_5 kann man zu Brenztraubensäure-p-toluidid (S. 969), α-Chlor-propionsäure-p-toluidid (S. 923), α.α-Dichlor-propionsäure-p-toluidid (S. 923) und Phosphoryl-tris-[milchsäure-p-toluidid] (s. u.) gelangen (B., W.).

α-Phenoxy-propionsäure-p-toluidid $C_{16}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-p-toluidid und Natriumphenolat beim Erhitzen im Vakuum (BISCHOFF, LIEBERMANN, *B.* **34**, 1849). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, leicht in Äther.

Phosphoryl-tris-[milchsäure-p-toluidid] $C_{30}H_{36}O_7N_3P = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O]_3PO$. *B.* Aus Milchsäure-p-toluidid, gelöst in Benzol oder in $POCl_3$, und PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 91). — Krystallkörner. F: 156°. Schwer löslich in CS_2, löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Alkohol.

β-p-Toluidino-propionsäure, N-p-Tolyl-β-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. β-Jod-propionsäure in wäßr. Lösung am Rückflußkühler (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2352). — Schüppchen (aus Benzol). F: 86° (B., M.). Schwer löslich in Ligroin und Benzol, ziemlich löslich in heißem Wasser und in Chloroform, leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig (B., M.). 100 Tle. Wasser von 21° lösen etwa 3 Tle. Säure (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,22 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 649).

α-p-Toluidino-buttersäure $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* 5 Tle. p-Toluidin und 4 Tle. α-Brom-buttersäure-äthylester werden 2 Stdn. im Ölbad auf 105° erhitzt und der entstandene Äthylester mit Kalilauge verseift (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2319). — Blättchen (aus Äther). F: 153—156° (B., M.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$, CS_2, Ligroin und Benzol, noch schwerer in Aceton (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,04 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 654).

α-p-Toluidino-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen. F: 30,5°; Kp: 278—280°; D_{20}^{20}: 1,011 (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2319).

α-p-Toluidino-buttersäure-amid $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluidin und α-Brom-buttersäureamid bei 120° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2474). — Nadeln (aus heißem Wasser oder Benzol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, kaltem Benzol und heißem Ligroin.

α-[Acetyl-p-toluidino]-buttersäure $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-p-Toluidino-buttersäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf 160° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (B., M.). Schwer löslich in CS_2, unlöslich in Ligroin (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $10,7 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 654).

α-Oxy-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der äquimolekularen Mengen von p-Toluidin und α-Oxy-buttersäure (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 105). — Nadeln (aus Wasser). F: 112—113°. Sehr leicht löslich

in Äther, Alkohol, sehr wenig in Ligroin; leicht in kalter, verdünnter Natronlauge und Salzsäure. — Läßt sich durch sukzessive Behandlung mit PCl_5 und mit Wasser in Propionylameisensäure-p-toluidid (S. 970) überführen.

α-Phenoxy-buttersäure-p-toluidid $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus α-Brom-buttersäure-p-toluidid und Natriumphenolat (BISCHOFF, LIEBERMANN, B. **34**, 1849). — Nadeln. F: 124°.

γ-p-Toluidino-buttersäure $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Das Lactam (Syst. No. 3179) entsteht bei der Reduktion von 1-p-Tolyl-3.4.5.5-tetrachlor-2-oxo-Δ^3-pyrrolin (Syst. No. 3180) mit Natriumamalgam, Eisessig und wasserfreiem Äther (ANSCHÜTZ, GÜNTHER, *A.* **295**, 54). Durch elektrolytische Reduktion von N-p-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) in 95%/₀iger Schwefelsäure bei 40—50° (TAFEL, STERN, B. **33**, 2235). Das Lactam wird durch Barytwasser zur Säure aufgespalten (A., G.). — Die freie Säure geht leicht in das Lactam über und konnte daher nicht isoliert werden (A., G.). — $AgC_{11}H_{14}O_2N$. Schwerlöslich (A., G.). — Bariumsalz. Leichtlösliche Blättchen (A., G.).

α oder β-p-Toluidino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 194—196° $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Entsteht neben der Säure vom Schmelzpunkt 149—150° bei der Verseifung des entsprechenden Estergemisches (s. u.) im Wasserdampfstrom (BISCHOFF, MINTZ, B. **25**, 2338). — Dicke Prismen (aus Alkohol), schmale Nadeln (aus Aceton). F: 194—196° (B., M.). Schwer löslich in Ligroin, warmem Äther und Benzol (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,041 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 657). — Bei der Destillation entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{19}O_3N$ (s. u.) (B., M.).

Verbindung $C_{15}H_{19}O_3N$. B. Bei der Destillation der α oder β-p-Toluidino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 194—196° (s. o.) (BISCHOFF, MINTZ, B. **25**, 2342). — Dicke sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 170° (B., M.). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 663. Unlöslich in kalter Natronlauge (B., M.).

β oder α-p-Toluidino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 149—150° $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. s. bei der isomeren Säure vom Schmelzpunkt 194—196°. — Flache Tafeln (aus Aceton). F: 149—150°; schwer löslich in CS_2 und Ligroin (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,68 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 659). — Zerfällt bei der Destillation unter Bildung eines Öls der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N$ (Kp_{756}: 230—231°) und CO_2 (B., M.).

α oder β-p-Toluidino-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Entsteht im Gemisch mit einem Isomeren durch Erwärmen von p-Toluidin und α-Brom-isobuttersäure-äthylester im Ölbad auf 160—170°; man fraktioniert den Rohester; aus der bei 278° siedenden Fraktion scheidet sich bei längerem Stehen im Kältegemisch ein Teil in großen Krystallen aus (B., M., B. **25**, 2338). — Monoklin (DOSS, B. **25**, 2339). F: 36°. Kp: 278°. D_{25}^{20}: 1,018.

α oder β-p-Toluidino-isobuttersäure-amid $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. auch MULDER, *R.* **29**, 180. — B. Aus p-Toluidin und α-Brom-isobuttersäure-amid bei 128° (BISCHOFF, B. **30**, 2475). Beim Verseifen des α-p-Toluidino-isobuttersäure-nitrils (BUCHERER, GROLÉE, B. **39**, 996). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 144° (BI.), 141—143° (BU., G.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser (BI.).

α-p-Toluidino-isobuttersäure-nitril, [α-Cyan-isopropyl]-p-toluidin $C_{11}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem p-Toluidin, Cyankalium und Aceton in Äther oder aus p-Toluidin und Acetoncyanhydrin in Äther (BUCHERER, GROLÉE, B. **39**, 996). — Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 73—74°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser.

α oder β-[Acetyl-p-toluidino]-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 209° $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Aus der α oder β-p-Toluidino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 194—196° und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (BISCHOFF, MINTZ, B. **25**, 2341). — Blättchen (aus Alkohol). F: 206° (B., M.). Schwer löslich in CS_2, Ligroin und heißem Benzol (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,29 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 657).

β oder α-[Acetyl-p-toluidino]-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 144—146° $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. Durch kurzes Erhitzen von 3 g β oder α-p-Toluidino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 149—150° mit 6 ccm Acetylchlorid (B., M., *B.* **25**, 2344). — Prismen (aus Äther). F: 144—146° (B., M.). Schwer löslich in CS_2 und Ligroin (B., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,5 \times 10^{-6}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 659).

α-Oxy-isobuttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-p-toluidid (S. 924) und alkoh. Kalilauge (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2929). Durch Erhitzen von p-Toluidin und α-Oxy-isobuttersäure (Bd. III, S. 313) auf 140° (T.). — Kleine Würfel. F: 132—133°; löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und heißem Wasser (T.). — Liefert mit Phosphorpentachlorid Phosphoryl-tris-[α-oxy-isobuttersäure-p-toluidid] (s. u.) neben einem bei 70° schmelzenden Produkt (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 117). — $KC_{11}H_{14}O_2N$. Tafeln (T.).

α-Phenoxy-isobuttersäure-p-toluidid $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-p-toluidid und Natriumphenolat (BISCHOFF, LIEBERMANN, *B.* **34**, 1849). — Nadeln. F: 124°.

Phosphoryl-tris-[α-oxy-isobuttersäure-p-toluidid] $C_{33}H_{42}O_7N_3P = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O]_3PO$. *B.* Entsteht neben einem bei 70° schmelzenden Produkt aus α-Oxy-isobuttersäure-p-toluidid und PCl_5 (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 117). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 160—162°. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

β-Acetoxy-isobuttersäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetoxy-isobuttersäure-chlorid und p-Toluidin in äther. Lösung (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 395). — Nadeln (aus Essigester). F: 99°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

β-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-p-toluidid $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-chlorid und p-Toluidin in Gegenwart von Äther (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **20**, 190). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 129°. Leicht löslich in heißem Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther.

α-p-Toluidino-isovaleriansäure, N-p-Tolyl-valin $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Äthylesters (s. u.) mit wäßr. Kalilauge (BISCHOFF, *B.* **30**, 2470). — Blättrige Krystalle (aus 25%igem Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser.

α-p-Toluidino-isovaleriansäure-äthylester $C_{14}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und α-Brom-isovaleriansäure-äthylester (B., *B.* **30**, 2469). — Öl. Kp_{753}: 295°.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-p-toluidid $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-p-toluidid und Natriumphenolat (BISCHOFF, LIEBERMANN, *B.* **34**, 1850). — Nadeln. F: 122°.

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-propionsäure-p-toluidid, Acetoxy-pivalinsäure-p-toluidid $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetoxy-pivalinsäure-chlorid (Bd. III, S. 332) und p-Toluidin in äther. Lösung (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 374). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 79°.

α-p-Toluidino-isocapronsäure, N-p-Tolyl-leucin $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht beim tropfenweisen Zusetzen von Isovaleraldehyd zu einem Gemisch aus p-Toluidin und überschüssiger Blausäure, gelöst in Äther; man führt das entstandene Nitril mittels konz. Schwefelsäure in das Amid über und verseift dieses durch Kochen mit verd. Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, FRIEDLÄNDER, *B.* **25**, 2049). — Krystallmasse (aus Alkohol). F: 192°.

α-p-Toluidino-isocapronsäure-amid $C_{13}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel α-p-Toluidino-isocapronsäure. — Krystalle (aus Äther). F: 131° (v. M., P., F.).

α-p-Toluidino-isocapronsäure-nitril, [α-Cyan-isoamyl]-p-toluidin $C_{13}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel α-p-Toluidino-isocapronsäure. — F: 62—63° (v. M., P., F.).

α-Oxy-önanthsäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 1- bis 2-stdg. Kochen von α-Oxy-önanthsäure mit p-Toluidin (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 313). — Krystalle (aus Essigester). F: 103°.

α-Oxy-caprinsäure-p-toluidid $C_{17}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus der α-Oxy-caprinsäure (Bd. III, S. 356) und p-Toluidin (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 350). — Krystalle (aus Essigester). F: 160°. Schwer löslich in Äther.

α-Oxy-undecylsäure-p-toluidid $C_{18}H_{29}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Oxy-decan-α-carbonsäure (Bd. III, S. 359) mit p-Toluidin (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 356). — Krystalle (aus Essigester). F: 92°.

α-Oxy-laurinsäure-p-toluidid $C_{14}H_{31}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus den Komponenten bei 180° (GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1127). — Krystalle (aus Äther). F: 100°.

β-p-Toluidino-acrylsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-p-Tolylimino-propionsäure-äthylester $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, S. 969.

p-Toluidin-N.N-bis-[β-acrylsäure-äthylester] $C_{17}H_{21}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Formylessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 627) oder von β-Chlor-acrylsäure-äthylester (Bd. II, S. 401) mit p-Toluidin (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1053). Durch Erwärmen von β-p-Tolylimino-propionsäure-äthylester (S. 969) mit Formylessigsäure-äthylester (v. P.). — Schwefelgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 73°.

β-p-Toluidino-crotonsäure $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ bezw. ihre Derivate sind desmotrop mit β-p-Tolylimino-buttersäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. ihren Derivaten (S. 970).

[2-Oxy-benzoesäure]-p-toluidid, Salicylsäure-p-toluidid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylsäure und p-Toluidin in Gegenwart von PCl_3 (WANSTRAT, *B.* **6**, 337). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Salicylsäuremethylester auf 1 Mol.-Gew. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot MgI$ (hergestellt aus p-Toluidin und $CH_3\cdot MgI$ in Äther) in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1429; *Bl.* [3] **33**, 832). — Prismen (aus Alkohol). F: 155—156° (W.). — Beim Erhitzen entsteht 2-Methyl-acridon (Syst. No. 3187) (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1191).

[3-Brom-5-nitro-salicylsäure]-p-toluidid[1]) $C_{14}H_{11}O_4N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von 3-Brom-5-nitro-salicylsäurephenylester (Bd. X, S. 121) und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin (PURGOTTI, MONTI, *G.* **34** I, 276). — Gelbe Nädelchen. Schwärzt sich bei 230° und schmilzt bei 256°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und den übrigen Solvenzien.

[4-Methoxy-thiobenzoesäure]-p-toluidid, Thioanissäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolylsenföl, Anisol und $AlCl_3$ in siedendem CS_2 (TUST, GATTERMANN, *B.* **25**, 3530). — Gelbe Nadeln. F: 157°.

[4-Äthoxy-thiobenzoesäure]-p-toluidid $C_{16}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenetol und p-Tolylsenföl in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (TUST, GATTERMANN, *B.* **25**, 3530). — F: 151°. — Gibt mit rotem Blutlaugensalz die Verbindung

$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{<}{}^{S}_{N}{>}C_6H_3\cdot CH_3$ (Syst. No. 4226).

α-Oxy-phenylessigsäure-p-toluidid, Mandelsäure-p-toluidid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Toluidin und Mandelsäure (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 126). — Blättchen (aus Alkohol). F: 172°. Kp_{10}: oberhalb 200°.

[4-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure]-p-toluidid $C_{17}H_{19}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-o-kresyl-äther (Bd. VI, S. 352), p-Tolylsenföl und $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 586). — Gelbe Nadeln. F: 185°.

β-[4-Methoxy-phenyl]-β-[α-naphthyl]-propionsäure-p-toluidid $C_{27}H_{25}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-phenyl]-β-[α-naphthyl]-propionsäure (Bd. X, S. 367) und p-Toluidin (FOSSE, *C. r.* **143**, 915; *Bl.* [3] **35**, 1015). — F: 176—177°.

[d-Glycerinsäure]-p-toluidid $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Glycerinsäure]-äthylester (Bd. III, S. 393) mit p-Toluidin (FRANKLAND, WHARTON, ASTON, *Soc.* **79**, 272). — Krystalle (aus Chloroform). F: 131—131,5°. D_4^{100}: 1,2020; D_4^{170}: 1,1376. $[\alpha]_D^{100}$: —34,02°; $[\alpha]_D^{170}$: —29,62°. $[\alpha]_D^{20}$: —63,97° (in Methylalkohol; p = 2,439).

dl-Glycerinsäure-p-toluidid $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. dl-Glycerinsäure mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 95). Aus dl-Glycerinsäure-äthylester und p-Toluidin bei 140—160° (FRANKLAND, WHARTON, ASTON, *Soc.* **79**, 272). — Krystalle (aus Benzol). F: 120—120,5° (F., WH., A.),

[1]) Bezifferung von „Salicylsäure" in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

120—122° (B., WA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und CS_2 (B., WA.).

p-Toluidinomalonsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chlor- oder Brom-malonsäure mit p-Toluidin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (BLANK, D.R.P. 95268; *Frdl.* **5**, 404). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser.

Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Brommalonester mit p-Toluidin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (BLANK, *B.* **31**, 1815; D.R.P. 95268; *Frdl.* **5**, 405). — Derbe Krystalle. F: 55° (B.). Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln (B.). Löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure; wird durch Wasser aus diesen Lösungen wieder gefällt (CURTISS, *Am.* **30**, 142). — Reduziert alkal. $KMnO_4$-Lösung und ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung (C.). Gibt beim Erhitzen auf 250° Methylindoxylsäure-äthylester $CH_3 \cdot C_6H_3 <_{NH}^{CO}> CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3337) (B.).

[l-Äpfelsäure]-mono-p-toluidid, N-p-Tolyl-l-malamidsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von Äpfelsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3240) in Kalilauge von 30% (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 181). — Tafeln (aus Äther). Schmilzt bei 174° nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $AgC_{11}H_{12}O_4N$. Krystallkörner.

[l-Äpfelsäure]-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-l-malamid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 62,6 g Äpfelsäure und 100 g p-Toluidin auf 150—160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2045). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (GIUSTINIANI, *G.* **23** I, 182), 205—208° (BI., N.), 206° (GUYE, BABEL, *C.* **1899** I, 467), 207° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 250). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther (GIU.), ebenso in Chloroform, Ligroin und Alkohol, löslich in heißem Eisessig (BI., N.). $[\alpha]_D$: —92,5° (in 5%iger Pyridinlösung) (GUYE, BA.). $[\alpha]_D$: —70° (in 1%iger Eisessiglösung) (W.). — Beim Erhitzen für sich auf über 200° bildet sich Maleinsäure-di-p-toluidid (S. 937) (GIU.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht Fumarsäure-di-p-toluidid (S. 937) (BI., N.; BI., *B.* **24**, 2004). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 salzsaures p-Toluidin, Chlorbernsteinsäure-p-tolylimid $\begin{matrix} CHCl \cdot CO \\ CH_2 - CO \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3201) und andere Verbindungen (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 134).

p-Toluidino-methyl-malonsäure-äthylester-nitril, α-p-Toluidino-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt α-Cyan-milchsäure-ester $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Bd. III, S. 441) 72 Stdn. lang auf 100° mit p-Toluidin (GERSON, *B.* **18**, 2967). — Glänzende Flitterchen. F: 80,5°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Benzol.

Mono-p-toluidid der bei 120—121° schmelzenden β-Acetoxy-α.α'-dimethylglutarsäure (Bd. III, S. 457) $C_{16}H_{21}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluidin und dem bei 109—110° schmelzenden Anhydrid der bei 120—121° schmelzenden β-Acetoxy-α.α'-dimethyl-glutarsäure (Syst. No. 2528) in Benzol (REFORMATSKI, Ж. **30**, 460; *C.* **1898** II, 886). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 129° bis 130°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 170° unter Gasentwicklung.

Mono-p-toluidid der bei 82,5—83,5° schmelzenden β-Acetoxy-α.α'-dimethylglutarsäure (Bd. III, S. 457) $C_{16}H_{21}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem bei 131,5—132,5° schmelzenden Anhydrid (Syst. No. 2528) der bei 82,5—83,5° schmelzenden β-Acetoxy-α.α'-dimethyl-glutarsäure (Bd. III, S. 457) und p-Toluidin in Benzol (REFORMATSKI, Ж. **30**, 465; *C.* **1898** II, 886). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 181,5—182° (Zers.).

Acetoxy-trimethyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid, O-Acetyl-α.β.β-trimethyläpfelsäure-mono-p-toluidid $C_{16}H_{21}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2(CH_3)_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Acetoxytrimethylbernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3240) mit alkoh. Kalilauge (AUWERS, CAMPENHAUSEN, *B.* **29**, 1547). Aus dem Anhydrid der Acetoxytrimethylbernsteinsäure (Syst. No. 3240), gelöst in Benzol, und p-Toluidin (A., C.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt langsam erhitzt bei 156—157°, rasch erhitzt bei 160°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Acetoxytrimethylbernsteinsäure p-tolylimid.

β-Acetoxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-glutarsäure-mono-p-toluidid $C_{18}H_{25}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der β-Acet-

oxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-glutarsäure (Syst. No. 2528) mit p-Toluidin (MICHAILENKO, Ж. **30**, 466; *C*. **1898** II, 885). — Zarte Härchen. F: 157—159°.

Gallussäure-p-toluidid $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B*. Durch 1-stdg. Erhitzen von 100 g p-Toluidin und 100 g Gallussäure auf 150° (CAZENEUVE, *Bl*. [3] 11, 83). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus wäßr. Alkohol). F: 211°. Leicht löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. $FeCl_3$ färbt die Lösung blau. — $ZnC_{14}H_{11}O_4N$.

Triacetylgallussäure-p-toluidid $C_{20}H_{19}O_7N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B*. Aus Gallussäure-p-toluidid und Essigsäureanhydrid (C., *Bl*. [3] 11, 83). — Nädelchen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol.

[d-Weinsäure]-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-d-tartramid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. *B*. Aus dem sauren weinsauren p-Toluidin (S. 897) und p-Toluidin bei 160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B*. **23**, 2050). Durch Erhitzen von p-Toluidin mit Weinsäure auf 180—185° (FRANKLAND, SLATOR, *Soc*. **83**, 1356). — Krystalle (aus Alkohol + Pyridin). F: 264° (Zers.) (BI., N.), ca. 240° (Zers.) (F., S.), 230° (Zers.) (GUYE, BABEL, *C*. **1899** I, 467). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, löslich in Pyridin (F., S.). $[\alpha]_D^{20}$: +241° (in Pyridin; p = 4,502) (F., S.). $[\alpha]_D$: +239° (in 5%iger Pyridinlösung) (G., BA.). — Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 1 Mol.-Gew. Weinsäure-di-p-toluidid wurde p-Toluidino-chlormaleinsäure-p-tolylimid $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\cdot CO\\ ClC\cdot CO\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C-CO\\ ClHC-CO\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 3237) erhalten (BISCHOFF, WALDEN, *A*. **279**, 144).

[Diacetyl-d-weinsäure]-di-p-toluidid $C_{22}H_{24}O_6N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B*. Aus [d-Weinsäure]-di-p-toluidid und Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B*. **23**, 2050). — F: 202°.

β-p-Toluidino-propan-α.γ-bis-carbonsäureäthylester-β-carbonsäureamid, β-p-Toluidino-β-aminoformyl-glutarsäure-diäthylester, β-p-Toluidino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid $C_{17}H_{24}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CO\cdot NH_2)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B*. Äquimolekulare Mengen Acetondicarbonsäureester (Bd. III, S. 791) und p-Toluidin setzen sich bei mehrtägigem Stehen zum β-p-Tolylimino-glutarsäure-diäthylester um; aus diesem entsteht durch Blausäureanlagerung das p-Toluidino-tricarballylsäure-diäthylester-nitril, das durch Auflösen in konz. Schwefelsäure zum Amid verseift werden kann (SCHROETER, *B*. **38**, 3189). — F: 79—80°.

Citronensäure-di-p-toluidid vom Schmelzpunkt 161° $C_{20}H_{22}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ oder $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B*. Durch Lösen von Citronensäure-p-tolylimid-p-toluidid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3372) in NH_3 und Fällen der Lösung durch HCl (GILL, *B*. **19**, 2353). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Citronensäure-di-p-toluidid vom Schmelzpunkt 189° $C_{20}H_{22}O_5N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B*. Aus 2 Mol.-Gew. p-Toluidin, gelöst in $CHCl_3$, mit 1 Mol.-Gew. Acetylcitronensäureanhydrid (Syst. No. 2625) (KLINGEMANN, *B*. **22**, 987). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Benzol.

Citronensäure-tri-p-toluidid $C_{27}H_{29}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B*. Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Citronensäure mit 3 Mol.-Gew. p-Toluidin auf 140—145° (GILL, *B*. **19**, 2352). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

β.γ.δ.ε.ζ-**Pentaoxy-α-p-toluidino-önanthsäure-nitril, [d-Glykose]-p-tolylimid-hydrocyanid** $C_{14}H_{20}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B*. Beim Erhitzen von [d-Glykose]-p-tolylimid (S. 918) mit wäßr. Blausäure im Druckrohr auf 40° (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B*. **27**, 1288). — Blumenkohlartige Masse. F: 128° (Zers.).

β.γ.δ.ε.ζ-**Pentaoxy-*α*-p-toluidino-önanthsäure-nitril, [d-Galaktose]-p-tolylimid-hydrocyanid** $C_{14}H_{22}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Galaktose]-p-tolylimid mit wäßr. Blausäure im Druckrohr auf 40° (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **27**, 1289). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145—146° (Zers.).

Schleimsäure-di-p-toluidid $C_{20}H_{24}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von schleimsaurem p-Toluidin oder besser durch Erhitzen von Schleimsäurediäthylester mit p-Toluidin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] **9**, 153). — Dünne Blättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren sowie Oxy-oxo-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Di-p-toluidino-essigsäure $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus einer Lösung von diacetoxyessigsaurem Kalium (erhältlich aus dichloressigsaurem Kalium und Kaliumacetat; vgl. DOEBNER, *A.* **311**, 130) und essigsaurem p-Toluidin (OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3032). — Krystallinische Körnchen. Schmilzt bei ca. 96° unter Toluidinabscheidung. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt sich beim Stehen rötlichgelb.

Di-p-toluidino-essigsäure-äthylester $C_{18}H_{22}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus einer Lösung von Glyoxylsäureäthylester (Bd. III, S. 601) und einer Lösung von p-Toluidin in 10%iger Essigsäure (OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3033). — Farblose Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 170°. — Gibt bei der Einw. von Mineralsäuren 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) (Syst. No. 3221) bezw. 5-Methyl-isatin (Syst. No. 3221).

***α*-p-Tolylimino-propionsäure, Brenztraubensäure-p-tolylimid** $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus den äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Brenztraubensäure in Äther (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 472; vgl. auch SI., *C. r.* **146**, 1400). — F: 127° (SI., *A. ch.* [7] **9**, 473). — Geht beim Schmelzen in 2.6-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3259) über (SI., *A. ch.* [7] **9**, 473). Zur Zersetzung durch Wasser vgl. SI., *C. r.* **149**, 1401.

Brenztraubensäure-p-toluidid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist in Aceton ebullioskopisch bestimmt (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 90). — *B.* Durch Einw. von 9,5 g p-Tolylisocyanid (S. 909) auf 7 g Acetylchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (SMITH, *Am.* **16**, 384). Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Milchsäure-p-toluidid (S. 963), gelöst in Benzol, und 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf dem Wasserbade und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (B., WA.). Man erwärmt das Pyridinsalz (Syst. No. 3051) des Oxymaleinsäureanhydrids (Syst. No. 2490) mit p-Toluidin in absol. Alkohol und fügt nach beendigter CO_2-Entwicklung 5 n-Salzsäure hinzu (WOHL, FREUND, *B.* **40**, 2308). — Blätter (aus Benzol). F: 108° (S.), 109° (B., WA.; WO., F.). Schwer löslich in Ligroin und CS_2, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform (B., WA.). — Geht durch Lösen in Wasser oder Natronlauge in die dimere Verbindung (s. u.) über (S.; B., WA.).

Dimeres Brenztraubensäure-p-toluidid $C_{20}H_{22}O_4N_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}^{C(OH)(CH_3) \cdot CO}_{CO \cdot C(OH)(CH_3)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (?). Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt worden (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 91). Zur Konstitution vgl. WOHL, LIPS, *B.* **40**, 2313. — *B.* Durch Auflösen von Brenztraubensäure-p-toluidid in kalter verd. Natronlauge und Fällen durch Salzsäure (B., W.; SMITH, *Am.* **16**, 384). — Prismen. F: 207° (B., W.), 193—194° (S.). Schwerer löslich als Brenztraubensäure-p-toluidid.

***α*-p-Tolylimino-propionsäure-p-toluidid bezw. *α*-p-Toluidino-acrylsäure-p-toluidid** $C_{17}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3){:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C({:}CH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Pyridinsalz (Syst. No. 3051) des Oxymaleinsäureanhydrids (Syst. No. 2490) und p-Toluidin in absol. Alkohol bei Wasserbadwärme (WOHL, FREUND, *B.* **40**, 2307; vgl. WOHL, *B.* **40**, 2292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Wasser.

Brenztraubensäure-p-toluidid-oxim $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(NH \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus *α*-Chlor-*α*-isonitroso-aceton (Bd. III, S. 620) und p-Toluidin in äther. Lösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 71). — Blättchen (aus Alkohol). F: 130°. Löslich in wäßr. Alkohol, Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther.

***β*-p-Tolylimino-propionsäure-äthylester bezw. *β*-p-Toluidino-acrylsäure-äthylester** $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von p-Toluidin auf Formylessigester (Bd. III, S. 627) oder auf *β*-Acetoxy-acrylsäure-äthylester (Bd. III, S. 370) (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1052). — Blättchen. F: 116°.

Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung gelb. — Läßt sich durch Einw. von Formylessigester in p-Toluidin-N.N-bis-[β-acrylsäure-äthylester] (S. 966) überführen.

Propionylameisensäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von 1 Mol.-Gew. α-Oxy-buttersäure-p-toluidid (S. 963), gelöst in Chloroform, mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 und Zersetzung des Produktes mit Wasser (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 106). — Monokline (DOSS, *A.* **279**, 106) Tafeln (aus Alkohol). F: 130—131°. Leicht löslich in Äther. — Mit verd. Natronlauge entsteht die dimere Verbindung (s. u.).

Dimeres Propionylameisensäure-p-toluidid $C_{22}H_{26}O_4N_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N < \begin{matrix} C(OH)(C_2H_5) \cdot CO \\ CO \cdot C(OH)(C_2H_5) \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$(?). Zur Konstitution s. WOHL, LIPS, *B.* **40**, 2313. — *B.* Beim Auflösen von Propionylameisensäure-p-toluidid in kalter verd. Natronlauge (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 106). — Dünne rhombische Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 192°.

β-p-Tolylimino-buttersäure-methylester bezw. **β-p-Toluidino-crotonsäure-methylester** $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester (Bd. III, S. 632) und p-Toluidin (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 525). — Prismen. F: 60,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

β-p-Tolylimino-buttersäure-äthylester bezw. **β-p-Toluidino-crotonsäure-äthylester** $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester (Bd. III, S. 632) und p-Toluidin (C., L., *B.* **21**, 525). — F: 29,5°.

β-p-Tolylimino-buttersäure-nitril bezw. **β-p-Toluidino-crotonsäure-nitril** $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und p-Toluidin in verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499, 501). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

Acetessigsäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution s. KNORR, *A.* **236**, 75. — *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Toluidin und Acetessigester auf 160° (KNORR, *B.* **17**, 542; *A.* **245**, 365). — Krystelle. — Wird von kalter konz. Schwefelsäure glatt in 2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolin (Syst. No. 3114) umgewandelt (K., *A.* **245**, 365). Verwendung als Azokomponente: Höchster Farbw., D.R.P. 99381; *C.* **1898** II, 1231.

α.γ-Dichlor-β-p-tolylimino-buttersäure-p-tolylimid-chlorid $C_{18}H_{17}N_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot CHCl \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$. Eine Verbindung $C_{18}H_{17}N_2Cl_3$, der früher diese Konstitution zuerteilt wurde, s. S. 960.

γ-Acetyl-buttersäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α'-Methyl-β.γ-dihydro-α-pyron $H_2C < \begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ CH_2 — CO \end{matrix} > O$ (Syst. No. 2460) mit p-Toluidin auf 100° (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 321). — Blättchen (aus kochendem Wasser). F: 123°. Löslich in Alkohol und warmem Äther.

α.β-Dichlor-β-trichloracetyl-acrylsäure-p-toluidid, [Perchlor-β-acetyl-acrylsäure]-p-toluidid $C_{12}H_8O_2NCl_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CCl \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus dem [Perchlor-β-acetyl-acrylsäure]-chlorid (Bd. III, S. 733), gelöst in Eisessig, und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin (ZINCKE, v. LOHR, *B.* **25**, 2231). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 192—193°.

α-p-Tolylimino-phenylessigsäure, Phenylglyoxylsäure-p-tolylimid, [4-Methyl-phenyl]-[μ-carboxy-azomethin]-phenyl $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CO_2H) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von phenylglyoxylsaurem p-Toluidin (S. 898) mit kaltem Methylalkohol oder heißem Benzol (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 523, 524). — Gelbes Pulver. F: 152—153° (Zers.).

α-p-Tolylimino-phenylessigsäure-nitril, p-Tolylimid des Benzoylcyanids, [4-Methyl-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{15}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) und Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) in Alkohol in Gegenwart von Soda (SACHS, BRY, *B.* **34**, 500). Durch Oxydation von α-p-Toluidino-phenylacetonitril (Syst. No. 1905) mit $KMnO_4$ (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3332). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96° (S., B.; S., G.).

Phenylglyoxylsäure-p-toluidid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Tolylisocyanid (S. 909) mit Benzoylchlorid (SMITH, *Am.* **16**, 383). — Nadeln (aus Ligroin). F: 111—113°.

2-p-Tolyliminomethyl-benzoesäure, Phthalaldehydsäure-p-tolylimid bezw. 3-p-Toluidino-phthalid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH<\overset{O}{\underset{C_6H_4}{}}>CO$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) und p-Toluidin in Alkohol (GLOGAUER, *B.* **29**, 2039). — F: 149°. Die aus der Sodalösung mit Essigsäure gefällte Verbindung ist zunächst in Soda sehr leicht, wird aber beim Trocknen schwerer löslich.

β-p-Tolylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril, α-p-Tolyliminomethyl-benzylcyanid bezw. β-p-Toluidino-α-phenyl-acrylsäure-nitril, α-p-Toluidinomethylen-benzylcyanid $C_{16}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen molekularer Mengen N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (S. 919) und Benzylcyanid auf 160—170° (DAINS, *B.* **35**, 2506). — Hellbraune Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 135°.

β-Brom-αγ-bis-p-tolylimino-buttersäure bezw. β-Brom-α-p-toluidino-γ-p-tolylimino-crotonsäure $C_{18}H_{17}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CHBr\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CBr:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1,3 g Mucobromsäure (Bd. III, S. 728) und 1,6 g p-Toluidin in Alkohol unter Kühlung (SIMONIS, *B.* **34**, 516). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 165—168°.

α-p-Tolyliminomethyl-acetessigsäure-methylester bezw. α-p-Toluidinomethylen-acetessigsäure-methylester $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 878) und p-Toluidin unter Eiskühlung (CLAISEN, *A.* **297**, 34). — Weiße Prismen (aus siedendem Ligroin). F: 86—87°.

α-p-Tolyliminomethyl-acetessigsäure-anilid bezw. α-p-Toluidinomethylen-acetessigsäure-anilid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigsäure-anilid und N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (S. 919) (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1150). — Nadeln. F: 142°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-anilid (Syst. No. 3643) (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1156).

α-p-Tolyliminomethyl-acetessigsäure-p-toluidid bezw. α-p-Toluidinomethylen-acetessigsäure-p-toluidid $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (S. 919) und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetessigester auf 150° (DAINS, *B.* **35**, 2510). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. — Gibt mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid (D., BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1156).

Diacetylessigsäure-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{20}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Di-p-tolyl-carbodiimid (S. 955) und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. TRAUBE, EYME, B. **32**, 3178). — F: 149°.

5-p-Tolylimino-1.1-dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylester, Dimethyldihydroresorcylsäure-methylester-mono-p-tolylimid $C_{17}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH_2\text{——}CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von Dimethyldihydroresorcylsäuremethylester (Bd. X, S. 794) mit p-Toluidin und etwas Alkohol auf 100° (VORLÄNDER, *A.* **294**, 301). — F: 147°. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

p-Tolylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. p-Toluidino-[camphery-liden-(3)]-essigsäure, „p-Tolylcamphoformenamincarbonsäure" $C_{19}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht beim Kochen von Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin; zur Darstellung der freien Säure erhitzt man das Salz mit Natronlauge und zersetzt das erhaltene Natriumsalz mit verd. Salzsäure (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 242). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 168° (Gasentwicklung). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das „p-Tolylcamphoformenamin" (S. 912). — p-Toluidinsalz $C_{19}H_{23}O_3N + C_7H_9N$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (Gasentwicklung). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht „p-Tolylcamphoformenamin".

4-p-Tolylimino-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) bezw. **4-p-Toluidino-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)** $C_{20}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH \text{———} CO}>CH\cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht beim 8—10-stdg. Erhitzen von Phenyldihydroresorcylsäure-äthylester (Bd. X, S. 826) mit p-Toluidin auf dem Wasserbade; zur Verseifung läßt man den Ester 10—12 Tage mit 10 Teilen 10%iger alkoh. Kalilauge stehen und fällt bei 0° durch verd. Schwefelsäure (VORLÄNDER, *A.* **294**, 263, 277, 279). — Pulver. Schmilzt gegen 190° unter CO_2-Entwicklung. — Beim Erwärmen der Lösung erfolgt Spaltung in CO_2 und Phenyl-dihydroresorcin-mono-p-tolylimid (S. 913).

Äthylester $C_{22}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}{CH \text{———} CO}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 214° (V., *A.* **294**, 278).

Mesoxalsäure-di-p-toluidid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CO$. *B.* Das Hydrat (s. u.) entsteht, wenn man 9,5 g p-Tolylisocyanid gelöst in dem gleichen Volumen Äther im Kältegemisch mit 10 ccm $COCl_2$ vermischt, 36 Stdn. lang stehen läßt, dann das $COCl_2$ verjagt und den Rückstand in Wasser gießt; man erhitzt das Hydrat langsam auf 120—130° (SMITH, *Am.* **16**, 381). — Gelbes Pulver. F: 187°.

Hydrat, Dioxymalonsäure-di-p-toluidid $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C(OH)_2$. *B.* s. im Artikel Mesoxalsäure-di-p-toluidid. — Nadeln (aus heißem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser; 0,25 g lösen sich in 1 l heißem Wasser; löst sich in Alkohol, dabei in Äthoxy-tartronsäure-di-p-toluidid (s. u.) übergehend, leicht löslich auch in den übrigen organischen Lösungsmitteln; löst sich in Natronlauge (S., *Am.* **16**, 381).

Oxy-äthoxy-malonsäure-di-p-toluidid, Äthoxy-tartronsäure-di-p-toluidid $C_{19}H_{22}O_4N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)\cdot C(OH)(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Auflösen von Dioxymalonsäure-di-p-toluidid (s. o.) in Alkohol und Fällen mit Wasser (S., *Am.* **16**, 382). — Nadeln (aus Alkohol).

Oximinomalonsäure-amid-p-toluidid, Oxim des Mesoxalsäure-amid-p-toluidids $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Malonsäure-amid-p-toluidid und Nitrosylchlorid in Chloroform-Suspension (WHITELEY, *Soc.* **83**, 38). — Citronengelbe Prismen. Schmilzt bei 183° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Essigester. — Kaliumsalz. Dunkelgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ferrosalz. Bläulichrot.

Oximinomalonsäure-di-p-toluidid, Oxim des Mesoxalsäure-di-p-toluidids $C_{17}H_{17}O_3N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus Malonsäure-di-p-toluidid (S. 933) und Nitrosylchlorid (WHITELEY, *Soc.* **83**, 36). — Existiert in zwei Formen: Weiße Nadeln (aus Methylalkohol) oder gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Chloroform und den meisten übrigen Lösungsmitteln außer Methylalkohol). Die weiße Modifikation geht bei 150° in die gelbe über, die bei 170—171° schmilzt. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, CCl_4, schwer in Äther und Ligroin. — Kaliumsalz. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). — Ferrosalz. Dunkelblau. — $AgC_{17}H_{16}O_3N_3 + C_{17}H_{17}O_3N_3$. Hellgelbe flockige Fällung.

α-Oxo-bernsteinsäure-α-p-toluidid, Oxalessigsäure-mono-p-toluidid $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Als Enolform hiervon kann das im folgenden Artikel behandelte α-Oxy-maleinsäure-α-p-toluidid betrachtet werden.

α-Oxy-maleinsäure-α-p-toluidid $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Pyridinsalz (Syst. No. 3051) des Oxymaleinsäureanhydrids (Syst. No. 2490) und p-Toluidin in absol. Alkohol bei —15° (WOHL, FREUND, *B.* **40**, 2306). — Weißer Körper. Beginnt, langsam erhitzt, bei 99° sich zu zersetzen; schmilzt, rasch erhitzt, bei 114° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Oxalessigsäure-äthylester-p-toluidid, Äthoxalylessigsäure-p-toluidid $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acet-p-toluidid gelöst in Benzol, Diäthyloxalat (Bd. II, S. 535) und Natriumäthylat (W. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **24**, 1253). — Blättchen (aus Benzol). F: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotviolett gefärbt.

p-Tolyliminomethyl-malonsäure-äthylester-nitril, β-p-Tolylimino-α-cyan-propionsäure-äthylester bezw. p-Toluidinomethylen-malonsäure-äthylester-nitril, β-p-Toluidino-α-cyan-acrylsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Cyanessigester (Bd. II, S. 585) mit N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (S. 919) auf 150° (Dains, *B.* **35**, 2510). — F: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig.

p-Tolyliminomethyl-malonsäure-äthylester-p-toluidid bezw. p-Toluidino-methylen-malonsäure-äthylester-p-toluidid $C_{20}H_{22}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (S. 919) und Malonester im Bombenrohr auf 150° (Dains, *B.* **35**, 2508). — Krystalle (aus Eisessig). F: 168°. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird von wäßrig-alkoholischem Kali zu einer bei 187° schmelzenden Säure verseift.

β-p-Tolylimino-glutarsäure-diäthylester bezw. β-p-Toluidino-glutaconsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und Acetondicarbonsäureester (Bd. III, S. 791) (Schroeter, *B.* **38**, 3189). — F: 52°.

γ-p-Tolylimino-brenzweinsäure-diäthylester bezw. γ-p-Toluidino-itaconsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Formylbernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 795) und p-Toluidin in Alkohol unter Kühlung (Wislicenus, Böklen, Reuthe, *A.* **363**, 359). — Krystalle (aus Äther). F: 115—116°. Löslich in den meisten Solvenzien.

β-Imino-propan-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäure-p-toluidid, β-Imino-äthylmalonsäure-äthylester-thio-p-toluidid bezw. β-Amino-α-propylen-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäure-p-toluidid, β-Amino-äthylidenmalonsäure-äthylester-thio-p-toluidid $C_{14}H_{18}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) und p-Tolylsenföl (Behrend, Hennicke, *A.* **344**, 21). — Prismatische gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 125—130°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Wasser und Äther.

Acetylmalonsäure-äthylester-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{21}H_{24}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Di-p-tolyl-carbodiimid und Acetessigester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (W. Traube, Eyme, *B.* **32**, 3178). — Krystalle. F: 97°.

β-Acetyl-glutarsäure-p-tolylimid $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot HC\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}\right\rangle N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ oder $HC\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ CH_2\text{———}CO\text{———}O\end{matrix}\right\rangle C\cdot CH_3$ oder $HC\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O\\ CH_2\cdot CO\text{————————}O\end{matrix}\right\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen β-Acetyl-glutarsäureanhydrid (Bd. III, S. 809) und p-Toluidin auf 115° (Emery, *A.* **295**, 119). — Farblose Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 135°.

β-Acetyl-glutarsäure-imid-p-tolylimid $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:NH)\cdot HC\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}\right\rangle N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ oder $HC\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ CH_2\text{———}CO\text{———}NH\end{matrix}\right\rangle C\cdot CH_3$ oder $HC\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O\\ CH_2\cdot C(:NH)\text{————}O\end{matrix}\right\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von β-Acetyl-glutarsäure-p-tolylimid (s. o.) mit der zehnfachen Menge Ammoniak auf 100° (Emery, *A.* **295**, 119). — Prismen. F: 189°.

β-p-Tolylimino-benzylmalonsäure-diäthylester bezw. β-p-Toluidino-benzalmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{23}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäureester und Benzoesäure-p-tolylimidchlorid (S. 928) (Just, *B.* **19**, 985). — Dickflüssiges Öl.

α-Oxy-β-p-toluidino-α-benzalamino-propionsäure $C_{17}H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Syst. No. 3796) mit Benzaldehyd und KCN, neben p-Toluidinoessigsäure-benzalamid (S. 958) (v. Miller, Plöchl, Sieber, *B.* **31**, 2711). — Krystalle (aus Alkohol). F: 228°.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-, Oxo- und Carboxy-sulfonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt [vgl. Bd. I, S. 23 (§ 25d) und S. 28].

β-p-Toluidino-äthan-α-sulfonsäure, N-p-Tolyl-taurin $C_9H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Di-p-tolyl-taurocarbamidsäure-anhydrids (s. bei 3-p-Tolyl-2-p-tolylimino-thiazolidin; Syst. No. 4271) mit Baryt (Wolfbauer, *M.* **25**, 684). — Blättchen oder Täfelchen. F: 254° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther. Reagiert stark sauer. — $Ba(C_9H_{12}O_3NS)_2$. Blättchen. Unlöslich in Alkohol.

p-Tolylimid der Acetaldehyddisulfonsäure $C_9H_{11}O_6NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(SO_3H)_2$ s. S. 911.

o-Sulfo-benzoesäure-p-toluidid $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht aus p-Toluidin und o-Sulfobenzoesäure-endoanhydrid (Syst. No. 2742) in wasserfreiem Benzol oder Äther (Sohon, *Am.* **20**, 271, 274). — Sirup. — $K_2C_{14}H_{11}O_4NS + H_2O$. — Bariumsalz. Warzenförmige Krystalle. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{13}O_4NS$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

o-Sulfamid-benzoesäure-p-toluidid $C_{14}H_{14}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Saccharin (Syst. No. 4277) oder o-Sulfamid-benzoesäure-methylester (Bd. XI, S. 377) mit p-Toluidin (Remsen, Dohme, *Am.* **11**, 347). — Nadeln. F: 202°. Leicht löslich in Alkohol.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen Oxy-, Oxo- und Carboxy-aminen.

N-p-Tolyl-äthylendiamin $C_9H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrstündigem Kochen von N-[β-p-Toluidino-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) mit konz. Salzsäure (Newman, *B.* **24**, 2196). — Öl. — $C_9H_{14}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 218°.

N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus p-Toluidin und Äthylenbromid bei 150—180° (Gretillat, *Monit. scient.* [3] **3**, 385; *J.* **1873**, 698), neben 1.4-Di-p-tolyl-piperazin (Syst. No. 3460) (G.; vgl. Demole, *A.* **173**, 141, 142); man trennt die Basen durch Alkohol, in welchem das N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin sehr leicht löslich ist (G.). — Krystalle. F: 97,5° (G.), 95° (Mills, *Soc.* **77**, 1022). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser (G.). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HNO_3$. F: 166,5° (korr.) (M.). — $C_{16}H_{20}N_2 + HgCl_2$. F: 133° (korr.) (M.). — $2C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (G.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-di-p-tolyl-äthylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Lösung des Bromids oder des Carbonats des Äthylen-bis-[dimethyl-p-tolylammoniumhydroxyds] (s. u.); der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert (Hübner, Tölle, Athenstädt, *A.* **224**, 340). — Tafeln oder Säulen (aus Benzol). F: 79,5—80,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, noch leichter in Äther, am leichtesten in Benzol. — Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von 1.4-Di-p-tolyl-piperazin. Verbindet sich nur mit 1 Mol.-Gew. CH_3I. Schwache Base. — $C_{18}H_{24}N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Krystallisiert aus verdünnten Lösungen in Nadeln. — $C_{18}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Pulver. Fast unlöslich in Wasser.

N.N'-Dimethyl-N.N'-di-p-tolyl-äthylendiamin-mono-jodmethylat, Dimethyl-[β-(methyl-p-toluidino)-äthyl]-p-tolyl-ammoniumjodid $C_{19}H_{27}N_2I = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NI(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-di-p-tolyl-äthylendiamin und CH_3I (Hübner, Tölle, Athenstädt, *A.* **224**, 342). — Nadeln (aus viel Wasser). Zersetzt sich bei 100°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-di-p-tolyl-äthylen-bis-ammoniumhydroxyd, Äthylen-bis-[dimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd], N.N'-Dimethyl-N.N'-di-p-tolyl-äthylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{32}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei 3—4-tägigem Erhitzen von Dimethyl-p-toluidin mit Äthylenbromid im geschlossenen Rohr auf 100—110°; man löst den Röhreninhalt in Wasser und destilliert unverändertes Äthylenbromid und Dimethyl-p-toluidin ab; zum erkalteten Rückstand fügt man NH_3 und fällt dadurch N.N'-Dimethyl-N.N'-di-p-tolyl-äthylendiamin aus; das ammoniakalische Filtrat befreit man durch Kochen vom Ammoniak und behandelt es dann mit Ag_2CO_3; man erhält dadurch eine Lösung des Carbonates, die man durch Ausschütteln mit Äther (in dem das Carbonat unlöslich ist) reinigt (Hübner, Tölle, Athenstädt, *A.* **224**, 337). — Das Carbonat und das Bromid zerfallen beim Kochen ihrer wäßr. Lösungen unter Bildung von N.N'-Dimethyl-N.N'-di-p-tolyl-äthylendiamin. Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{20}H_{30}N_2(O\cdot C_6H_2O_6N_3)_2$. Hellgelbe Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 195—197°. —

$C_{20}H_{30}N_2Cl_2 + 2HgCl_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 159—162°. — $C_{20}H_{30}N_2Cl_2 + SnCl_4$. Nadeln. Kaum löslich in Wasser. — $C_{20}H_{30}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Dunkelorangerote Nadeln.

N-p-Tolyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin $C_{13}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das salzsaure Salz des N-p-Tolyl-äthylendiamins mit 2 Mol.-Gew. Kali und überschüssigem Essigsäureanhydrid (NEWMAN, *B.* **24**, 2197). — Würfelförmige Krystalle (aus Benzol). F: 107°. Äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in CS_2 und Ligroin.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin und 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3260). — Rhomboederförmige Prismen. F: 137—139°. Unlöslich in Ligroin.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-bromacetyl-äthylendiamin $C_{20}H_{22}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_2Br) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man läßt zu der Lösung von 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin in absol. Äther 2 Mol.-Gew. Bromacetylbromid tropfen (B., H., *B.* **25**, 3261). — Parallelepipedische Krystalle (aus Äther). F: 196°. Schwer löslich in kaltem Äther.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin $C_{22}H_{26}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man läßt zu der Lösung von 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin in Benzol 2 Mol.-Gew. α-Brompropionylbromid tropfen (B., H., *B.* **25**, 3261). — F: 182° (B., H.). — Gibt mit Natriumphenolat in siedendem Benzol die beiden N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamine (?) vom Schmelzpunkt 101—102° und vom Schmelzpunkt 130° (S. 976); mit Natrium-α- und β-naphtholat tritt analoge Reaktion ein (B., *B.* **37**, 4353).

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin $C_{24}H_{30}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin und α-Brom-butyrylbromid in Benzol (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3261). — Krystalle (aus Äther). F: 125°. — Gibt mit Natriumphenolat, Natrium-α-oder β-naphtholat in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dicrotonyl-äthylendiamin (s. u.) (B., *B.* **37**, 4553).

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{24}H_{30}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot CBr(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot CBr(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin und α-Brom-isobutyrylbromid in Benzol (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3262). — Sechsseitige Prismen (aus Benzol). F: 175°. — Gibt mit Natriumphenolat in siedendem Benzol N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-isobutyryl]-äthylendiamin (S. 976); mit Natrium-α- und β-naphtholat tritt analoge Reaktion ein (B., *B.* **37**, 4563).

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin $C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Undeutlich krystallinisch. F: 109° (B., *B.* **31**, 3246). — Gibt beim Kochen mit Natriumphenolat, Natrium-α- oder β-naphtholat in Benzol, Toluol oder Xylol N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin (s. u.) (B., *B.* **37**, 4660).

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dicrotonyl-äthylendiamin $C_{24}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH{:}CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH{:}CH \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin mit Natriumphenolat, Natrium-α- oder β-naphtholat in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol (B., *B.* **37**, 4553). — Nadeln. F: 183°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, sehr leicht in Chloroform.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin $C_{26}H_{32}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot CH{:}C(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot CH{:}C(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin und Natriumphenolat, Natrium-α- oder β-naphtholat in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol (B., *B.* **37**, 4660). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172°.

N-p-Tolyl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{23}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-p-Tolyl-äthylendiamin mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (NEWMAN, *B.* **24**, 2197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und CS_2.

N.N'-Di-p-tolyl-N-m-toluidinothioformyl-äthylendiamin $C_{24}H_{27}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin und m-Tolylsenföl bei 100° (DAVIS, *Soc.* **89**, 720). — Krystalle (aus Aceton). F: 179°.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dianilinoformyl-äthylendiamin $C_{30}H_{30}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt N.N'-Di-p-tolyl-

äthylendiamin und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat 3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 150° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* 79, 259). — Farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 186°.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[allylamino-thioformyl]-äthylendiamin $C_{24}H_{30}N_4S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin und Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) bei 100° (DAVIS, *Soc.* 89, 719). — Krystalle (aus Aceton). F: 133°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dianilinothioformyl-äthylendiamin $C_{30}H_{30}N_4S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin und Phenylsenföl bei 100° (D., *Soc.* 89, 719). — Krystalle (aus Aceton). F: 195°. Schwer löslich in Benzol.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[(3-chlor-anilino)-thioformyl]-äthylendiamin $C_{30}H_{28}N_4Cl_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_4Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_4Cl)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin und 3-Chlor-phenylsenföl bei 100° (D., *Soc.* 89, 719). — Krystalle (aus Aceton). F: 180°.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-di-[o-toluidino-thioformyl]-äthylendiamin $C_{32}H_{34}N_4S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-äthylendiamin und o-Tolylsenföl bei 100° (D., *Soc.* 89, 719). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 202°. Unlöslich in Alkohol und Benzol.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-di-[p-toluidino-thioformyl]-äthylendiamin $C_{32}H_{34}N_4S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-äthylendiamin und p-Tolylsenföl bei 100° (D., *Soc.* 89, 720). — Nadeln (aus Aceton). F: 178°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

N-[β-p-Toluidino-äthyl]-N-p-tolyl-glycin $C_{18}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Di-p-tolyl-2-oxo-piperazin (Syst. No. 3557) mit alkoh. Kali (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2035). — $Ba(C_{18}H_{21}O_2N_2)_2 + 4H_2O$ (im Vakuum).

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin (?) vom Schmelzpunkt 101—102° $C_{34}H_{36}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin und Natriumphenolat in siedendem Benzol neben dem N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin (?) vom Schmelzpunkt 130° (B., *B.* 37, 4354). — Krystallpulver. F: 101—102°.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin (?) vom Schmelzpunkt 130° $C_{34}H_{36}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 130°; sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Äther und Ligroin (B., *B.* 37, 4353).

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-(α-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin und Natrium-α-naphtholat in siedendem Benzol (B., *B.* 37, 4354). — Krystalle (aus Alkohol). F: 50—52°. Am Licht zersetzlich. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte, in Ligroin in der Hitze.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_{10}H_7]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin und Natrium-β-naphtholat in siedendem Benzol (B., *B.* 37, 4355). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90—91° (Zers.).

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{36}H_{40}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_6H_5]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_6H_5]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin und Natriumphenolat in siedendem Benzol (B., *B.* 37, 4564). — Prismen (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in kaltem Benzol, heißem Alkohol, Eisessig, Äther, Ligroin.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-(α-naphthoxy)-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{44}H_{44}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin und Natrium-α-naphtholat in siedendem Benzol (B., *B.* 37, 4565). — Blättchen (aus Eisessig + wenig Wasser). F: 195°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Eisessig, Benzol, schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{44}H_{44}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N[CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_{10}H_7]\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin und Natrium-

β-naphtholat in siedendem Benzol (B., *B.* **37**, 4565). — Blättrige Krystalle (aus Essigsäure). F: 179°.

α-Amino-γ-p-toluidino-propan, N-p-Tolyl-trimethylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine kochende Lösung von 1-p-Tolyl-pyrazol (Syst. No. 3463) oder von 1-p-Tolyl-pyrazolin (Syst. No. 3461) in absol. Alkohol (BALBIANO, *G.* **18**, 366). Beim Kochen von N-[γ-p-Toluidino-propyl]-phthalimid $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3218) mit 20%iger Salzsäure (FRÄNKEL, *B.* **30**, 2499). — Flüssig. Färbt sich leicht gelblich; riecht unangenehm ammoniakalisch (F.). Erstarrt bei —15° krystallinisch. Kp: 286—287° (korr.) (B.), Kp_{763}: 283° (F.). D^{15}: 1,0253 (F.). Sehr wenig löslich mit stark alkalischer Reaktion in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (F.). Die wäßr. Lösung wird von $FeCl_3$ himbeerrot gefärbt (F.). Zieht CO_2 an (F.). — $C_{10}H_{16}N_2 + 2\,HCl$ (B.; F.). Säulen. F: 257° (F.). Leicht löslich in Wasser (B.; F.), unlöslich in Äther (F.). — Oxalat $C_{10}H_{16}N_2 + C_2H_2O_4$. Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 207—208°; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (B.). — Pikrat $C_{10}H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Säulchen (aus Alkohol). F: 113° (F.). — $C_{10}H_{16}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (F.).

$\alpha.\gamma$-Di-p-toluidino-propan, N.N'-Di-p-tolyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* 50,5 g Trimethylenbromid werden mit 107 g p-Toluidin erwärmt (BISCHOFF, *B.* **31**, 3247). — Blättchen (aus Alkohol). F: 73°.

α-Benzamino-γ-p-toluidino-propan, N-p-Tolyl-N'-benzoyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von N-[γ-Jod-propyl]-benzamid (Bd. IX, S. 203) mit p-Toluidin auf 170° (FRÄNKEL, *B.* **30**, 2508). — Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich.

α-p-Toluidino-γ-ureido-propan, [γ-p-Toluidino-propyl]-harnstoff $C_{11}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen von 1 Mol.-Gew. N-p-Tolyl-trimethylendiamin, 1 Mol.-Gew. HCl und 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat (FRÄNKEL, *B.* **30**, 2500). — Prismatische Säulen. Schmilzt bei 152° unter Entwicklung von Ammoniak. Unlöslich in Ligroin, sonst ziemlich leicht löslich. — Geht beim Erhitzen auf 212° in p-Tolyl-trimethylenharnstoff $OC{<}{N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \atop NH \text{———} CH_2}{>}CH_2$ (Syst. No. 3557) über.

[γ-p-Toluidino-propyl]-dithiocarbamidsäure $C_{11}H_{16}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$. Das Salz dieser Säure mit N-p-Tolyl-trimethylendiamin entsteht aus N-p-Tolyl-trimethylendiamin und CS_2 unter Kühlung (FRÄNKEL, *B.* **30**, 2501). — N-p-Tolyl-trimethylendiamin-Salz $C_{10}H_{16}N_2 + C_{11}H_{16}N_2S_2$. Weiße Nadeln. F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Äther und Benzol. Geht beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser in N-p-Tolyl-trimethylenthioharnstoff $SC{<}{N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \atop NH \text{———} CH_2}{>}CH_2$ (Syst. No. 3557) über.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-trimethylendiamin $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-trimethylendiamin (s. o.) und α-Brom-propionylbromid (Bd. II, S. 256) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3248). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 127°.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-trimethylendiamin $C_{25}H_{32}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO \cdot CBr(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CO \cdot CBr(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-trimethylendiamin und α-Brom-isobutyrylbromid (B., *B.* **31**, 3248). — Nadeln (aus Äther). F: 113°.

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dichlorformyl-trimethylendiamin $C_{19}H_{20}O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(COCl) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-trimethylendiamin und Phosgen in Toluol (SCHOLTZ, *B.* **32**, 2256). — Prismen (aus Alkohol). F: 82°.

$\alpha.\beta$-Di-p-toluidino-propan, N.N'-Di-p-tolyl-propylendiamin $C_{17}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 4 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. 1.2-Dibrom-propan (Bd. 1, S. 109) auf 150° (TRAPESONZJANZ, *B.* **25**, 3277). — Öl. Kp_{48}: 276—278°.

$\alpha.\beta$-Bis-[acetyl-p-toluidino]-propan, N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-diacetyl-propylendiamin $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man löst 4,3 g N.N'-Di-p-tolyl-propylendiamin in Benzol, läßt die Lösung von 3 g Acetylchlorid in Benzol hinzutropfen und erwärmt schließlich ½ Stde. auf dem Wasserbad (T., *B.* **25**, 3277). — Prismen (aus Äther). F: 113,5—114°.

$\alpha.\beta$-Bis-[benzoyl-p-toluidino]-propan, N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dibenzoyl-propylendiamin $C_{31}H_{30}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.*

Aus 5 g N.N'-Di-p-tolyl-propylendiamin in Äther und 5 g Benzoylchlorid (T., *B.* **25**, 3277). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 151—152°.

α.ε-Di-p-toluidino-pentan, N.N'-Di-p-tolyl-pentamethylendiamin $C_{19}H_{26}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Di-p-tolyl-N-cyan-pentamethylendiamin (s. u.) mit 30%iger Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* **40**, 3924). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 60°. — $C_{19}H_{26}N_2 + 2HCl$. Krystallpulver (aus Alkohol-Äther). — $C_{19}H_{26}N_2 + 2HBr$. Krystalle (aus Wasser). F: 185°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

α-p-Toluidino-ε-[cyan-p-toluidino]-pentan, N.N'-Di-p-tolyl-N-cyan-pentamethylendiamin $C_{20}H_{25}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus [ε-Brom-n-amyl]-p-tolyl-cyanamid und p-Toluidin auf dem Wasserbade (v. B., *B.* **40**, 3923). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 87°. Schwer löslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure N.N'-Di-p-tolyl-pentamethylendiamin. — $C_{20}H_{25}N_3 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 153—154°. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in konz. Säuren, sehr wenig in verd. Säuren. — $C_{20}H_{25}N_3 + HBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 149°.

α.ε-Bis-[cyan-p-toluidino]-pentan, N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-dicyan-pentamethylendiamin $C_{21}H_{24}N_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Bromcyan und N.N'-Di-p-tolyl-N-cyan-pentamethylendiamin oder besser N.N'-Di-p-tolyl-pentamethylendiamin in äther. Lösung (v. B., *B.* **40**, 3925). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 92°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther.

δ.ε-Di-p-toluidino-β.η-dimethyl-octan, N.N'-Di-p-tolyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin $C_{24}H_{36}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man reduziert das aus Isovaleraldehyd und p-Toluidin entstehende dimere Isoamyliden-p-toluidin (Syst. No. 3460) mit Äthylalkohol und Natrium (EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3662). — Öl. Kp: ca. 270°. — $C_{24}H_{36}N_2 + 2HCl$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

δ.ε-Bis-[acetyl-p-toluidino]-β.η-dimethyl-octan, N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-diacetyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin $C_{28}H_{40}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Äther). F: 138°; leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther (EI., P., *B.* **33**, 3662).

δ-p-Toluidino-ε-[benzoyl-p-toluidino]-β.η-dimethyl-octan, N.N'-Di-p-tolyl-N-benzoyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin $C_{31}H_{40}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-p-tolyl-α.β-diisobutyl-äthylendiamin nach SCHOTTEN-BAUMANN (E., P., *B.* **33**, 3662). — Blättchen. F: 156°.

α.γ-Di-p-toluidino-α-butylen, dimeres Äthyliden-p-toluidin $C_{18}H_{22}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. EIBNER, *A.* **318**, 75. — *B.* Aus Acetaldehyd und p-Toluidin (WORMSER, Dissertation [Basel 1895], S. 26). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 116° (W.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin (W.). Wird, in trocknem Zustand gerieben, stark elektrisch (W.).

β-Oxy-α.γ-di-p-toluidino-propan, N.N'-Di-p-tolyl-β-oxy-trimethylendiamin $C_{17}H_{22}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$[1]). *B.* Durch Erhitzen von Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin auf 155° (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **37**, 3035). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 113,5°.

1-p-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-p-tolylimid $C_{19}H_{20}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, S. 911.

Aminoessigsäure-p-toluidid, Glycin-p-toluidid $C_9H_{12}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracet-p-toluidid (S. 921) oder von Bromacet-p-toluidid mit überschüssigem konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf

---

[1]) Diese Konstitution ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DAINS, BREWSTER, BLAIR, THOMPSON, *Am. Soc.* **44** [1922], 2641, bestätigt worden.

50—60°, neben Iminodiessigsäure-di-p-toluidid (s. u.) (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 916). Durch 5—6-stdg. Erhitzen von salzsauren Glycinestern oder salzsaurem Glycinamid mit p-Toluidin auf 130—150° (M., D. R. P. 59874; *Frdl.* **3**, 918). — Wasserhaltige Nadeln vom Schmelzpunkt 94—95°; schmilzt wasserfrei bei 107° (M., D. R. P. 59121).

Anilinoessigsäure-p-toluidid, [N-Phenyl-glycin]-p-toluidid $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracet-p-toluidid mit überschüssigem Anilin (MEYER, *B.* **8**, 1158) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 2000). — Nadeln. F: 171—172° (M.), 165° (B., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (M.).

p-Toluidinoessigsäure-p-toluidid, [N-p-Tolyl-glycin]-p-toluidid $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Chloressigsäure mit 3 Mol.-Gew. p-Toluidin, entfernt durch Auskochen mit Wasser salzsaures p-Toluidin und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um (MEYER, *B.* **8**, 1161). Man erwärmt Glyoxalnatriumdisulfit (Bd. I, S. 760) und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in verd. Alkohol 20—30 Stdn. auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* **21**, 112). — Blättchen. F: 136° (M.), 135° (H.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol und in Äther (M.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 160—170° in p-Toluidin und p-Tolyliminodiessigsäure-di-p-toluidid (s. u.) (M.).

[Chloracetyl-p-toluidino]-essigsäure-p-toluidid, [N-p-Tolyl-N-chloracetyl-glycin]-p-toluidid $C_{18}H_{19}O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 10 g [N-p-Tolyl-glycin]-p-toluidid, gelöst in Benzol, mit 10 g Chloracetylchlorid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2290). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin.

Benzaminoessigsäure-p-toluidid, [N-Benzoyl-glycin]-p-toluidid, Hippursäure-p-toluidid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hippurazid (Bd. IX, S. 247) und p-Toluidin in äther. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 259). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther.

Anilinoformylamino-essigsäure-p-toluidid, [N-Anilinoformyl-glycin]-p-toluidid $C_{16}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und [N-Anilinoformyl-glycin]-azid (S. 361) in Äther (CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 250). — Nädelchen (aus heißem absol. Alkohol). F: 229°. Leicht löslich in kaltem Aceton und heißem absol. Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform.

Iminodiessigsäure-di-p-toluidid, Diglykolamidsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{21}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Chloracet-p-toluidid mit mäßig-konzentriertem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (MEYER, *B.* **8**, 1155). Durch 12—24-stdg. Erhitzen von Chloracet-p-toluidid oder von Bromacet-p-toluidid mit der berechneten Menge alkoh. Ammoniaks auf 50—60°, neben Glycin-p-toluidid (S. 978) (MAJERT, D. R. P. 59121; *Frdl.* **3**, 916). — Nadeln (aus stark verd. Alkohol). F: 149,5° (ME.), 150,5° (MA.). Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich in kaltem Alkohol, löslich in Äther (ME.).

p-Tolyliminodiessigsäure-mono-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [N-p-Tolyl-glycin]-p-toluidid mit Chloressigsäure und Natriumacetat bei 135—140° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 2002). Beim Kochen von 1.4-Di-p-tolyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) mit alkoh. Kali (B., H., *B.* **25**, 2288). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 222°; schwer löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (B., H., *B.* **23**, 2002).

p-Tolyliminodiessigsäure-amid-p-toluidid $C_{18}H_{21}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufkochen von 1.4-Di-p-tolyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) mit alkoh. Ammoniak (B., H., *B.* **25**, 2288). — Nadeln. F: 209°.

p-Tolyliminodiessigsäure-di-p-toluidid $C_{25}H_{27}O_2N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [N-p-Tolyl-glycin]-p-toluidid auf 160—170° (MEYER, *B.* **8**, 1164). — Nadeln (aus Alkohol). F: 251°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Über eine als p-Tolyliminodiessigsäure-di-p-toluidid aufgefaßte Verbindung vom Schmelzpunkt 213—215°, welche jedoch wahrscheinlich eine andere Konstitution besitzt, vgl. BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2285; vgl. dazu STEPPES, *J. pr.* [2] **62**, 484.

p-Tolylglycyl-p-tolylglycin-p-toluidid $C_{25}H_{27}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und mit Wasser erhält man ein bei 166—167° schmelzendes unreines Produkt unbekannter Zusammensetzung; es liefert beim Erhitzen auf 230—250° etwas p-Tolylglycyl-p-tolylglycin-p-toluidid, neben 1.4-Di-p-tolyl-2.5-dioxo-piperazin und 1.4-Di-p-tolyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2288; vgl. *B.* **23**, 1998; vgl. dazu auch STEPPES, *J. pr.* [2] **32**, 484. — F: 142—145°.

p-Toluidinoessigsäure-[N.N'-di-p-tolyl-amidin], N-p-Tolyl-glycin-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{23}H_{25}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen[1]). *B.* Bei der Einw. von 1.1.2.2-Tetrabrom-äthan (Bd. I, S. 94) auf p-Toluidin in Gegenwart von alkoh. Kali (SSABANEJEW, RAKOWSKI, Ж. **64**, 408; *C.* **1902** II, 122). — F: 145°. — $C_{23}H_{25}N_3+2HCl$.

α-p-Toluidino-propionsäure-p-toluidid, [N-p-Tolyl-alanin]-p-toluidid $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluidin durch Erhitzen mit α-Brom-propionsäure-amid oder mit α-p-Toluidino-propionsäure-amid oder mit α-Chlor-propionsäure-p-toluidid (BISCHOFF, *B.* **30**, 2474). — Sternchen (aus Alkohol). F: 158°.

α-Benzamino-propionsäure-p-toluidid, [N-Benzoyl-alanin]-p-toluidid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-alanin-azid (Bd. IX, S. 250) und p-Toluidin in Äther (TH. CURTIUS, V. D. LINDEN, *J. pr.* [2] **70**, 147). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nädelchen (aus Benzol). F: 172—175°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

β-[ω-p-Tolylureido]-α-hippurylamino-propionsäure-p-toluidid $C_{27}H_{29}O_4N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Hippurylasparaginsäure-diazid (Bd. IX, S. 245) und p-Toluidin in Äther (TH. CURTIUS, H. CURTIUS, *J. pr.* [2] **70**, 181). — F: 216°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

β-p-Toluidino-buttersäure-p-toluidid $C_{18}H_{22}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonsäure mit überschüssigem p-Toluidin (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 318). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 101°.

α.α'-Di-p-toluidino-bernsteinsäure $C_{18}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 623) mit p-Toluidin und Zerlegen der gebildeten Verbindungen durch Kochen mit Natronlauge (JUNGHAHN, REISSERT, *B.* **26**, 1767). — Schmilzt gegen 200°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol. — $Na_2C_{18}H_{18}O_4N_2$. Nadeln. — $CuC_{18}H_{18}O_4N_2$. Grasgrün. — $CaC_{18}H_{18}O_4N_2$.

Verbindung $C_{22}H_{26}O_4N_2$. *B.* Bei drei Minuten langem Kochen von 10 g α.α'-di-p-toluidino-bernsteinsaurem Natrium mit 30 g Essigsäureanhydrid (J., R., *B.* **26**, 1769). — Säulen (aus Eisessig). Schwärzt sich von 215° ab und zersetzt sich bei 222°. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Aceton. — Geht beim Aufkochen mit 10%iger Natronlauge in α.α'-Bis-[acetyl-p-toluidino]-bernsteinsäure (s. u.) über.

α.α'-Di-p-toluidino-bernsteinsäure-diäthylester $C_{22}H_{28}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die absolut-alkoholische Lösung der α.α'-Di-p-toluidino-bernsteinsäure (J., R., *B.* **26**, 1768). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

α.α'-Bis-[acetyl-p-toluidino]-bernsteinsäure $C_{22}H_{24}O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufkochen der Verbindung $C_{22}H_{26}O_4N_2$ (s. o.) mit 10%iger Natronlauge (J., R., *B.* **26**, 1769). — Säulen mit $1H_2O$ (aus verd. Methylalkohol). Zersetzt sich bei 204°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. — $CaC_{22}H_{22}O_6N_2+H_2O$. Blättchen. — $BaC_{22}H_{22}O_6N_2+H_2O$. Krystallinisch.

α-p-Tolylimino-γ-p-toluidino-n-valeriansäure (?) $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (?). Zur Frage der Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **146**, 1400. — *B.* Entsteht neben Brenztraubensäure-p-tolylimid (S. 969) beim Vermischen der Lösungen von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) und p-Toluidin in Äther (S., *A. ch.* [7] **9**, 475; vgl. LAZARUS, *B.* **17**, 998; BÖTTINGER, *A.* **265**, 256). — Krystalle (aus Chloroform). F: 238° (L.; S.).

α'-p-Tolylimino-α-p-toluidino-α-methyl-glutarsäure-diäthylester $C_{24}H_{30}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Brenztraubensäureäthylester (Bd. III, S. 616), neben N-p-Tolyl-

[1]) So formuliert auf Grund des nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen englischen Patentes 173540 [1920] von British Dyestuffs Corp., LEVINSTEIN, IMBERT (*C.* **1922** IV, 760), sowie der Abhandlung von RUGGLI, MARSZAK, *Helv. chim. Acta* **11** [1928], 180, 187.

β-p-tolylimino-α'-methyl-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 3367) (SIMON, *C. r.* **147**, 126; vgl. *A. ch.* [7] **9**, 493). — F: 142°. — Beständig gegen wäßr. Kalilauge. Wird durch alkoh. Kalilauge in 4.6-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3259) verwandelt.

Kuppelungsprodukte aus p-Toluidin und anorganischen Säuren.

N-Chlor-[form-p-toluidid] $C_8H_8ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CHO$. *B.* 20 ccm einer $10^0/_0$igen, mit etwas Essigsäure versetzten alkoh. Lösung von Form-p-toluidid in Wasser werden zu 100 ccm Chlorkalklösung (0,008 g Cl in 1 ccm) gefügt (SLOSSON, *Am.* **29**, 306). — Krystallkrusten (aus Ligroin). F: 49—50°. Zersetzt sich bei 140°.

N-Chlor-[acet-p-toluidid] $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-p-toluidid beim Schütteln mit $n/_2$-Kaliumhypochloritlösung unter Zusatz von $KHCO_3$ (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 791). — Vierseitige Prismen (aus Chloroform-Petroläther). F: 91—92°. Gibt beim Erwärmen in Chloroformlösung 3-Chlor-4-acetamino-toluol (S. 989).

N-Brom-[form-p-toluidid] $C_8H_8ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NBr\cdot CHO$. *B.* Man fügt eine gesättigte wäßrige Lösung von Form-p-toluidid zu einer eiskalten Lösung von Kaliumhypobromit (SLOSSON, *Am.* **29**, 306). — F: 80°. Zersetzt sich an feuchter Luft sehr schnell unter Abgabe von Brom.

N-Brom-[acet-p-toluidid] $C_9H_{10}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man fügt zu Acet-p-toluidid, suspendiert in stark verdünnter eiskalter $KHCO_3$-Lösung, das Eineinhalbfache der berechneten Menge unter 0° abgekühlter unterbromiger Säure (CHATTAWAY, ORTON, **77**, 794). — Gelbe vierseitige Prismen aus (Chloroform-Petroläther). F: 94—95°. Geht beim Erhitzen auf 95° in 3-Brom-4-acetamino-toluol (S. 991) über.

Äthylensulfonsäure-p-toluidid $C_9H_{11}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 3 Mol.-Gew. p-Toluidin in Benzol-Lösung mit 1 Mol.-Gew. Äthan-α.β-bis-[sulfonsäurechlorid] (Bd. IV, S. 11) (AUTENRIETH, KOBURGER, *B.* **33**, 3629). — Blättchen (aus stark verd. Alkohol). F: 74°. Sehr wenig löslich in Wasser, reichlicher beim Erwärmen, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure.

Benzolsulfonsäure-p-toluidid $C_{13}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und p-Toluidin (WALLACH, HUTH, *B.* **9**, 427; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476). — Nadeln. F: 120° (W., H.), 121° (A.-G. f. A.), 122° (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1035). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und in Alkalien (R.). — Reagiert mit NaOCl unter Bildung von 3-Chlor-4-benzolsulfamino-toluol (S. 990) (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 376).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 69) und p-Toluidin (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1187). — Blaßgelbe Platten (aus Alkohol). F: 132°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

m-Toluolsulfonsäure-p-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem m-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 94) und p-Toluidin (GRIFFIN, *Am.* **19**, 198). — Prismen. F: 106°.

p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) und p-Toluidin (WOLKOWA, Ж. **2**, 166; *Z.* **1870**, 324; MÜLLER, *B.* **12**, 1348; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476) in Pyridin (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 1441). — Farblose Prismen. Triklin pinakoidal (TENNE, *Z. Kr.* **4**, 331; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 81). F: 117° (W.; R., C.), 118° (M.; A.-G. f. A.). Leicht löslich in kochendem Alkohol (W.).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 111) und p-Toluidin (WOLKOWA, Ж. **2**, 169; *Z.* **1870**, 325). — F: 130—131°.

Toluol-ω-sulfonsäure-p-toluidid, „Benzylsulfonsäure"-p-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Toluol-ω-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 116) und p-Toluidin (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3314). — Prismen (aus Alkohol). F: 113°.

2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid $C_{15}H_{15}O_6N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von p-Toluidin mit 2.6-Dinitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 126) in Gegenwart von Kalilauge auf dem Wasserbade (KARSLAKE, MORGAN, *Am. Soc.* **30**, 830). — Gelbe Platten oder Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Löslich in Chloroform, weniger löslich in CCl_4, unlöslich in Wasser.

[d-Campher]-β-sulfonsäure-p-toluidid [1] $C_{17}H_{23}O_3NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_8H_{13}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Man erhitzt p-Toluidin mit [d-Campher]-β-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 316) auf dem Wasserbade (HILDITCH, *Soc.* **95**, 338). — Blättchen. F: 141°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{17}$: +68,3° (in Chloroform; p = 5).

Benzoesäure-[o-sulfonsäure-p-toluidid], N-p-Tolyl-[o-sulfamid-benzoesäure] $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-p-Tolyl-saccharin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ SO_2\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 4277) mit verd. Natronlauge (REMSEN, COATES, *Am.* **17**, 323). — F: 155° (unter Zersetzung). — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + 3H_2O$.

Asymm. o-Sulfo-benzoesäure-di-p-toluidid $C_{21}H_{20}O_3N_2S$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2\\ SO_2\end{smallmatrix}>O$ s. Syst. No. 2742.

Benzoesäure-[p-sulfonsäure-p-toluidid], N-p-Tolyl-[p-sulfamid-benzoesäure] $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Cyan-benzolsulfonsäure-p-toluidid beim Kochen mit Alkalien (REMSEN, HARTMAN, MUCKENFUSS, *Am.* **18**, 167, 168). — Tafeln und Blättchen. F: 282—283° (Zers.). — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2 + H_2O$. Prismen.

Benzonitril-[p-sulfonsäure-p-toluidid], p-Cyan-benzolsulfonsäure-p-toluidid $C_{14}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p-Cyan-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 390) und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Chloroform oder Benzol (R., H., M., *Am.* **18**, 163, 167). — Prismen (aus Alkohol). F: 151—152°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther.

6-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-di-p-toluidid, 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure-di-p-toluidid [2] $C_{22}H_{21}O_5N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-4-sulfo-m-toluylsäure-dichlorid (Bd. XI, S. 396) und p-Toluidin in Chloroform (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 1059). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 241,8° (korr.).

p-Toluolsulfonsäure-[äthyl-p-toluidid] $C_{16}H_{19}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Äthyl-p-toluidin (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476). — Nadeln. F: 71°.

Äthylensulfonyl-acetyl-p-toluidin, N-Acetyl-[äthylensulfonsäure-p-toluidid], N-Äthylensulfonyl-[acet-p-toluidid] $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 8—10-stdg. Kochen des Äthylensulfonsäure-p-toluidids mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, KOBURGER, *B.* **36**, 3629). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 87°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther.

N-Cyan-[benzolsulfonsäure-p-toluidid], Benzolsulfonyl-p-tolyl-cyanamid $C_{14}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CN)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-p-toluidid (S. 981) mit Bromcyan und Natriumäthylat in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **37**, 2810). — F: 88°.

N-Chlor-[benzolsulfonsäure-p-toluidid] $C_{13}H_{12}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-p-toluidid in Chloroform mittels HOCl-Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 1186). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 86°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Chlor-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid] $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid in Chloroform mittels HOCl-Lösung (CH., *Soc.* **85**, 1187). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 115°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Chlor-[p-toluolsulfonsäure-p-toluidid] $C_{14}H_{14}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid in Chloroform mittels HOCl-Lösung (CH., *Soc.* **85**, 1186). — Prismen oder Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 109°. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

Thionyl-p-toluidin $C_7H_7ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:SO$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem p-Toluidin mit Thionylchlorid und Benzol (MICHAELIS, *A.* **274**, 226; D. R. P. 59062; *Frdl.* **3**, 990). — Gelbe Krystalle. F: 9°. Kp: 224°. D^{15}: 1,1685. Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Thionyl-p-toluidin und Diphenylamin entsteht eine Verbindung, die Farbstoffcharakter besitzt.

---

[1] Bezifferung von „Campher" in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

[2] Bezifferung von „m-Toluylsäure" in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

p-Tolyl-sulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von 1 Teil gepulverter Sulfamidsäure mit 5—6 Teilen p-Toluidin (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3163). Das o- bezw. m- bezw. p-Toluidinsalz entsteht aus Thionyl-p-toluidin mit β-o- bezw. β-m- bezw. β-p-Tolyl-hydroxylamin (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 991). Das Natriumsalz entsteht durch Reduktion von 63 g p-Nitro-toluol mit 380 g 78%igem hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von 75 g Na_3PO_4 und 1 l abgekochtem Wasser bei 56—90° (SEYEWETZ, BLOCH, *C. r.* **142**, 1053; *Bl.* [4] 1, 324). Das Natriumsalz entsteht auch aus p-Nitro-toluol durch Kochen mit Natriumdisulfit-Lösung (WEIL, D.R.P. 151134; *Frdl.* 7, 63; *C.* **1904** I, 1380). — Nadeln. Schmilzt zwischen 175° und 190° (PA., J.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (PA., J.). Beim Erhitzen mit Wasser wie auch beim längeren Liegen oder beim Erhitzen auf 100° entsteht p-Toluidinsulfat (PA., J.). Auch beim Umkrystallisieren aus Äthylalkohol oder Methylalkohol erfolgt teilweise Spaltung (PAAL, DEYBECK, *B.* **30**, 882). — $NH_4C_7H_8O_3NS$. Blätter. Sintert bei 206° und schmilzt bei 215° (PA., J.). — Natriumsalz. Lanzettförmige Krystalle (aus 95%igem Alkohol) (WEIL), Blättchen (aus absol. Alkohol) (S., B.). — $AgC_7H_8O_3NS$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (PA., D.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + 2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (PA., J.). — o-Toluidinsalz. Schmilzt bei 228° unter Blaufärbung (M., PE.). — m-Toluidinsalz. F: 225—226° (M., PE.). — p-Toluidinsalz. F: 210—211° (M., PE.).

N.N-Dimethyl-N'-p-tolyl-sulfamid $C_9H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-sulfamidsäure-chlorid (Bd. IV, S. 84) und p-Toluidin (BEHREND, *A.* **222**, 129). — Wasserhelle Krystalle (aus Äther). F: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, wenig in Ligroin, gar nicht in Wasser. — $NaC_9H_{13}O_2N_2S$.

N-Nitroso-N-methyl-p-toluidin, Methyl-p-tolyl-nitrosamin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine gut abgekühlte Lösung von salzsaurem Methyl-p-toluidin mit Kaliumnitrit (THOMSEN, *B.* **10**, 1584) oder von schwefelsaurem Methyl-p-toluidin mit Natriumnitrit (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2081). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 54° (TH.), 52—53° (B., W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (TH.). — Alkoholische Salzsäure führt in 3-Nitro-4-methylamino-toluol über (PINNOW, *B.* **30**, 842).

N-Nitroso-N-isopropyl-p-toluidin, Isopropyl-p-tolyl-nitrosamin $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 58—59°; 100 Teile 98,5%igen Alkohols lösen bei 22° 65 Teile (HORL, MORLEY, *Soc.* **59**, 34).

N-Nitroso-N-phenyl-p-toluidin, N-Nitroso-4-methyl-diphenylamin, Phenyl-p-tolyl-nitrosamin $C_{13}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Man löst 40 Teile Phenyl-p-toluidin in 200 Teilen Alkohol, versetzt mit 30 Teilen Salzsäure (D: 1,13) und gibt unter gutem Kühlen 35 Teile Natriumnitritlösung (2 Teile Nitrit und 3 Teile Wasser) hinzu (REICHOLD, *A.* **255**, 162). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 82° (BONNA, *A.* **239**, 56), 45° (R.). Reichlich löslich in Äther und Benzol, weniger in Alkohol und $CHCl_3$ (B.).

x-Brom-[N-nitroso-N-phenyl-p-toluidin], x-Brom-[phenyl-p-tolyl-nitrosamin] $C_{13}H_{11}ON_2Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 At.-Gew. Brom in eine alkoh. Lösung von Phenyl-p-tolyl-nitrosamin (BONNA, *A.* **239**, 56). — Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Äther). F: 166°.

N-Nitroso-N-[4-nitroso-phenyl]-p-toluidin, N.4'-Dinitroso-4-methyl-diphenylamin, [4-Nitroso-phenyl]-p-tolyl-nitrosamin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Man gibt unter Kühlen Natriumnitritlösung zu der Lösung von 4'-Nitroso-4-methyl-diphenylamin (S. 913) in Alkohol und Salzsäure (REICHOLD, *A.* **255**, 164). — Grüne Blättchen (aus Äther). Schmilzt bei 110° unter Zersetzung.

N-Nitroso-p.p-ditolylamin, N-Nitroso-4.4'-dimethyl-diphenylamin, Di-p-tolyl-nitrosamin $C_{14}H_{14}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NO$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 20 g p.p-Ditolylamin in Alkohol mit 20 g Salzsäure (D: 1,21) und sodann allmählich mit einer konz. wäßr. Lösung von 18 g Natriumnitrit, fällt mit Wasser und krystallisiert aus Ligroin um (LEHNE, *B.* **13**, 1544). — Goldgelbe Krystalle. Rhombisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **4**, 578; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 54). F: 100—101° (L.), 103° (COSACK, *B.* **13**, 1092). Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol (L.).

N-Nitroso-N-[γ-chlor-β-oxy-propyl]-p-toluidin, [γ-Chlor-β-oxy-propyl]-p-tolyl-nitrosamin $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Nitrit auf die salzsaure Lösung von [γ-Chlor-β-oxy-propyl]-p-toluidin (S. 908) (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **37**, 3035). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 70,5°.

Methyl-[α-(p-tolylnitrosamino)-isopropyl]-ketoxim $C_{12}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Amylennitrol-p-toluidin (S. 915) in saurer Lösung durch Natriumnitrit (WALLACH, *A.* **241**, 301). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal

(KRANTZ, *Z. Kr.* 14, 465; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 397). Schmilzt bei 147—148° unter Gasentwicklung.

N-Nitroso-[form-p-toluidid] $C_8H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CHO$. *B.* Aus Form-p-toluidid in Eisessig mit nitrosen Gasen (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* 42, 4874). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Gibt in Benzol oder Äther mit Phenylhydrazin symm. Formylphenylhydrazin (Syst. No. 2009) und p-Diazotoluol-phenylhydrazid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(NH_2)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2248).

N-Nitroso-[acet-p-toluidid] $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine eisessigsaure Lösung von Acet-p-toluidid (O. FISCHER, *B.* 10, 959). Entsteht auch, wenn man eine Lösung von p-Toluoldiazoniumsalz stark alkalisch macht und bei —5° mit Essigsäureanhydrid schüttelt (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* 27, 653). — Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 80° unter Zersetzung (O. FI.). Sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, weniger in Petroläther (O. FI.). — Bei der Reduktion wird Acet-p-toluidid regeneriert (O. FI.). Beim Versetzen der alkoh. Lösung mit Anilin entsteht Benzol-diazoamino-p-toluol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (v. P., FR.).

N-Nitroso-[benz-p-toluidid] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man gießt eine mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzte Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid (dargestellt aus 10,7 g p-Toluidin) bei 0° in 100 g 20%ige Natronlauge und schüttelt die Lösung mit 14 g Benzoylchlorid (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* 27, 652; vgl. BAMBERGER, *B.* 30, 215; HANTZSCH, *B.* 30, 621). — Nädelchen (aus verd. Aceton). Verpufft bei 74—75° (v. P., F.); F: 75° (B.). Löst sich in etwa 40 Teilen Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Äther, Chloroform und Aceton (v. P., F.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (v. P., F.). Reduktionsmittel erzeugen Benz-p-toluidid (v. P., F.).

N-Nitroso-N-p-tolyl-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus p-Tolyl-harnstoff und Natriumnitrit in Eisessig (WALTHER, WŁODKOWSKI, *J. pr.* [2] 59, 283) oder in verd. Salzsäure (HAAGER, DOHT, *M.* 27, 270). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). Schmilzt unter Zersetzung bei 83° (WA., WL.), 85° (H., D.). Löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (WA., WL.).

p-Tolylnitrosamino-essigsäure-amid, [N-Nitroso-N-p-tolyl-glycin]-amid $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Zutropfen von konz. $NaNO_2$-Lösung zur eisgekühlten Lösung des p-Toluidinoacetamids (S. 958) in verd. Schwefelsäure v. MILLER, PLÖCHL, SIEBER, *B.* 31, 2715). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 158°.

p-Tolylnitrosamino-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluidino-malonsäure-diäthylester und salpetriger Säure (CURTISS, *Am.* 30, 143). — Grünlich-gelbes Öl, das bei —15° nur schwierig und nur teilweise zu Prismen erstarrt. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. Wird durch $FeCl_3$ langsam rot gefärbt. Gibt mit konz. Alkalilaugen krystallisierende Salze.

N.N'-Dinitroso-N.N'-di-p-tolyl-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man fügt Kaliumnitrit zu der kalten verd. Lösung von N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin (S. 974) in der notwendigen Menge Salzsäure (FRANCIS, *Soc.* 71, 428). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform + Alkohol oder aus Essigsäure). F: 183°. Unlöslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Eisessig + konz. Salzsäure nicht umgelagert, sondern in salzsaures N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin zurückverwandelt.

α-Amino-γ-p-tolylnitrosamino-propan, N-Nitroso-N-p-tolyl-trimethylendiamin $C_{10}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus N-p-Tolyl-trimethylendiamin in Salzsäure und $NaNO_2$ (FRÄNKEL, *B.* 30, 2502). — Gelbes Öl; riecht aromatisch. Reagiert stark alkalisch; zieht CO_2 an. Flüchtig mit Wasserdampf. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung eines höchst unangenehmen, isonitrilartigen Geruches. Spaltet beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure unter Druck die NO-Gruppe ab. — $C_{10}H_{15}ON_3 + HCl$. Rötlichweiße, einseitig zugespitzte Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Unlöslich in Essigester, leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

α.ε-Bis-p-tolylnitrosamino-pentan, N.N'-Dinitroso-N.N'-di-p-tolyl-pentamethylendiamin $C_{19}H_{24}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus $NaNO_2$ und N.N'-Di-p-tolyl-pentamethylendiamin (S. 978) in Salzsäure (v. BRAUN, *B.* 40, 3926). — Gelbes Krystallpulver (aus Äther-Ligroin). F: 70—71°.

δ.ε-Bis-p-tolylnitrosamino-β.η-dimethyl-octan, N.N'-Dinitroso-N.N'-di-p-tolyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin $C_{24}H_{34}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Blaßgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 92°; leicht löslich (EIBNER, PURUCKER, *B.* 33, 3662).

α.γ-Bis-p-tolylnitrosamino-α-butylen $C_{18}H_{20}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α.γ-Di-p-toluidino-α-butylen (S. 978) mit Natrium-

nitrit und Salzsäure (EIBNER, *A*. **318**, 88; EI., AMANN, *A*. **329**, 222). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 165° (EI., A.).

β-Oxy-α.γ-bis-p-tolylnitrosamino-propan, N.N'-Dinitroso-N.N'-di-p-tolyl-β-oxy-trimethylendiamin $C_{17}H_{20}O_3N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B*. Durch Einw. von Nitrit auf die salzsaure Lösung des β-Oxy-α.γ-di-p-toluidino-propans (S. 978) (COHN, FRIEDLÄNDER, *B*. **37**, 3035). — Gelblichweiße Nädelchen (aus Benzol). F: 223°.

α.α'-Bis-p-tolylnitrosamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{18}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B*. Analog der α.α'-Bis-phenylnitrosamino-bernsteinsäure (S. 585). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 125°; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Äther (JUNGHAHN, REISSERT, *B*. **26**, 1768).

N-Nitroso-N-p-tolyl-sulfamidsäure, p-Tolylsulfnitrosaminsäure $C_7H_8O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot SO_3H$. *B*. Das Kaliumsalz entsteht durch Einw. von KNO_2 auf p-Tolylsulfamidsäure (S. 983) (PAAL, DEYBECK, *B*. **30**, 880). — Die freie Säure ist nicht bekannt. Das Kaliumsalz gibt beim Erwärmen der wäßr. Lösung p-Kresol, beim Eintragen in konz. Jodwasserstoffsäure p-Jod-toluol (Bd. V, S. 312), beim Erwärmen mit Alkohol Äthyl-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 393), mit Phenol Phenyl-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 394), bei der Einw. auf salzsaures α-Naphthylamin 4-p-Toluolazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180). — $NaC_7H_7O_4N_2S$. Würfelförmige, in Wasser sehr leicht lösliche, in Alkohol ziemlich lösliche Krystalle. — $KC_7H_7O_4N_2S$. Weiße, derbe, nur sehr kurze Zeit haltbare Kryställchen; das trockne Salz verpufft beim Erwärmen oder Übergießen mit Säuren.

N-Nitro-p-toluidin, p-Tolylnitramin, p-Diazotoluolsäure $C_7H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-p-toluidin, Methyl-p-tolyl-nitramin $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B*. Durch längere Einw. von CH_3I auf p-Diazotoluolsäure in Gegenwart von methylalkoholischer Natriummethylatlösung (PINNOW, *B*. **30**, 835). Aus Methyl-p-toluidin und Benzoylnitrat (Bd. IX, S. 181) (BUTLER, *B*. **39**, 3806). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 74,5° (B.), 74,5—75,5° (P.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Ligroin (P.). — Wird von Salpetersäure in Eisessig (P.) oder von konz. Schwefelsäure in Eisessig (B.) in 3-Nitro-4-methylamino-toluol (S. 1001) übergeführt.

N-Nitro-N-p-tolyl-sulfamidsäure, p-Tolylsulfnitraminsäure $C_7H_8O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO_2)\cdot SO_3H$. — **Kaliumsalz.** $KC_7H_7O_5N_2S$. *B*. Beim Eintragen von p-tolylsulfnitrosaminsaurem Kalium (s. o.) in ein auf —15° abgekühltes Gemisch von 1 Teil konz. Schwefelsäure und 2 Teilen farbloser konz. Salpetersäure (PAAL, DEYBECK, *B*. **30**, 886). Weiße Flitter, die im trocknen Zustande vor Licht geschützt, längere Zeit unzersetzt haltbar sind. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Phosphorigsäure-tri-p-toluidid $C_{21}H_{24}N_3P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_3P$. — **Verbindung** $C_{21}H_{25}ON_3ClPPt = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_3P + PtCl\cdot OH$ (?). *B*. Bei der Einw. von Wasser auf die Lösung der Verbindung $C_{28}H_{34}N_4Cl_3PPt$ (s. u.) in Alkohol (QUESNEVILLE, *Moniteur scientifique* [3] **6**, 666; *J*. **1876**, 298). — **Verbindung** $C_{28}H_{33}O_2N_4ClP_2Pt = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_3P + CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO + PtCl\cdot OH$ (?). *B*. Durch Einw. von Platinchlorür-bis-phosphortrichlorid $PtCl_2\cdot 2PCl_3$ auf p-Toluidin, Behandlung des Produktes mit siedendem Alkohol und Fällung mit Wasser (Q., *Moniteur scientifique* [3] **6**, 670). — **Verbindung** $C_{28}H_{34}N_4Cl_3PPt = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_3P + CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + HCl + PtCl_2$ (?). *B*. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Platinchlorür-phosphortrichlorid $PtCl_2\cdot PCl_3$ auf 6 Mol.-Gew. p-Toluidin in Benzol (Q., *Moniteur scientifique* [3] **6**, 664; *J*. **1876**, 298).

Phosphorsäure-monomethylester-mono-p-toluidid, p-Toluidin-N-phosphinsäure-monomethylester $C_8H_{12}O_3NP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Die Salze entstehen aus Phosphorsäure-methylester-chlorid-p-toluidid durch Alkalien (CAVEN, *Soc*. **81**, 1374). — Die freie Säure ist unbeständig. — **Kaliumsalz.** Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{11}O_3NP)_2 + 7H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — **Menthylaminsalz** $C_{10}H_{21}N + C_8H_{12}O_3NP$. Nadeln.

Phosphorsäure-monoäthylester-mono-p-toluidid, p-Toluidin-N-phosphinsäure-monoäthylester $C_9H_{14}O_3NP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B*. Das Bariumsalz entsteht bei Einw. von Barytwasser auf Phosphorsäure-äthylester-chlorid-p-toluidid (CAVEN, *Soc*. **81**, 1372). — Die freie Säure ist nicht beständig. — $Ba(C_9H_{13}O_3NP)_2$. Büschelförmige Masse mit 1 Mol. Krystallwasser; aus sehr wenig Wasser enthaltendem Alkohol Nadeln

ohne Krystallwasser. In Wasser weniger löslich als Phosphorsäure-monoäthylester-monoanilid (S. 587).

Phosphorsäure-diäthylester-p-toluidid, p-Toluidin-N-phosphinsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_3NP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid (s. u.) mit absol. Alkohol (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2576). — Krystalle. F: 98°.

Phosphorsäure-diphenylester-p-toluidid, p-Toluidin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{13}H_{18}O_3NP = CH_3\cdot C_2H_4\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. Phenol (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2576). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 134°.

Phosphorsäure-di-p-tolylester-p-toluidid, p-Toluidin-N-phosphinsäure-di-p-tolylester $C_{21}H_{22}O_3NP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid mit 2 Mol.-Gew. p-Kresol (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2577). — Nadeln. F: 161°.

Phosphorsäure-methylester-chlorid-p-toluidid, p-Toluidin-N-phosphinsäure-methylester-chlorid $C_8H_{11}O_2NClP = CH_3\cdot C_2H_4\cdot NH\cdot POCl\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-methylester-dichlorid (Methylphosphorsäuredichlorid) (Bd. I, S. 286) und p-Toluidin in Benzol (CAVEN, *Soc.* **81**, 1374). — Prismen (aus heißem Benzol). F: 115—116°. — Löst sich leicht in Alkalien unter Bildung von Salzen des Phosphorsäure-monomethylester-mono-p-toluidids (S. 985).

Phosphorsäure-äthylester-chlorid-p-toluidid, p-Toluidin-N-phosphinsäure-äthylester-chlorid $C_9H_{13}O_2NClP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot POCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid (Äthylphosphorsäuredichlorid) (Bd. I, S. 332) und p-Toluidin in äther. Lösung (CAVEN, *Soc.* **81**, 1372). — Prismen. F: 74—75°.

Phosphorsäure-phenylester-chlorid-p-toluidid, p-Toluidin-N-phosphinsäure-phenylester-chlorid $C_{13}H_{13}O_2NClP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot POCl\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 179) und p-Toluidin in Äther (MICHAELIS, NATHANSON, *A.* **326**, 237). — Stäbchen (aus Benzol + Petroläther). F: 77°. Leicht löslich in Benzol und Äther; in Alkohol unter Veränderung löslich.

Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid, „p-Toluidin-N-oxychlorphosphin" $C_7H_8ONCl_2P = CH_3\cdot C_2H_4\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von trocknem salzsaurem p-Toluidin mit $POCl_3$ und Benzol (MICHAELIS, SCHULTZE, *B.* **26**, 2939; *A.* **326**, 237). Aus 2 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Benzol (CAVEN, *Soc.* **81**, 1367). — Schmelzpunkt der aus Benzol + Ligroin krystallisierten Verbindung: 110—111° (C.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin (M., SCH.).

Phosphorsäure-monoamid-mono-p-toluidid $C_7H_{11}O_2N_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid (s. o.) durch Lösen in wäßr. Ammoniak-Lösung (CAVEN, *Soc.* **81**, 1368). — Tafeln oder Prismen. F: 159°.

Phosphorsäure-monoanilid-mono-p-toluidid $C_{13}H_{15}O_2N_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Lösen von Phosphorsäure-chlorid-anilid-p-toluidid (S. 987) in verd. Sodalösung und Ansäuern mit Salzsäure (C., *Soc.* **81**, 1369). — Platten (aus Aceton durch Verdünnen mit wenig HCl enthaltendem Wasser). Erweicht bei 134°, wird dann wieder fest und schmilzt bei 195—196° unter geringer Braunfärbung.

Phosphorsäure-di-p-toluidid, „Di-p-toluidin-N-phosphinsäure" $C_{14}H_{17}O_2N_2P = (CH_3\cdot C_2H_4\cdot NH)_2PO\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 30 g Phosphoroxychlorid auf 60 g p-Toluidin, Lösen des Produktes in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure (RUDERT, *B.* **26**, 571). Aus Phosphorsäure-chlorid-di-p-toluidid (S. 987) durch Lösen in Alkalilauge und Fällen mit Salzsäure (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2577). Neben Phosphorsäure-tri-p-toluidid, durch Schütteln von p-Toluidin mit $POCl_3$ in 10%iger Natronlauge (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2107). — Schuppen. F: 195° (A., RUDOLPH). Erweicht bei 148° und schmilzt bei 193—194° unter Braunfärbung (CAVEN, *Soc.* **81**, 1370). Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (M., SCH.). — $Cu(C_{15}H_{12}O_2N_2P)_2$. Nadeln (aus Wasser) (M., SCH.). — $Ba(C_{14}H_{16}O_2N_2P)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (RUDERT).

Phosphorsäure-äthylester-amid-p-toluidid $C_9H_{15}O_2N_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(NH_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-chlorid-p-toluidid durch NH_3 in äther. Lösung (CAVEN, *Soc.* **81**, 1372). — Platten (aus Essigester + Ligroin). F: 125°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Die Lösung ist gegen Lackmus neutral.

Phosphorsäure-äthylester-anilid-p-toluidid $C_{15}H_{19}O_2N_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_2H_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-chlorid-anilid (S. 588) und p-Toluidin oder aus Phosphorsäure-äthylester-chlorid-p-toluidid (s. o.) und Anilin (C., *Soc.* **81**, 1372). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116—117°.

Phosphorsäure-äthylester-di-p-toluidid, „Di-p-toluidin-N-phosphinsäure-äthylester" $C_{16}H_{21}O_2N_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid (Äthylphosphorsäuredichlorid) (Bd. I, S. 332) in Äther bei Einw. von 4 Mol.-Gew. p-Toluidin (MICHAELIS, *A.* **326**, 249). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 108°. Beständig gegen Wasser und Alkalien.

Phosphorsäure-phenylester-anilid-p-toluidid, „Anilin-p-toluidin-N-phosphinsäure-phenylester" $C_{19}H_{19}O_2N_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phosphorsäure-phenylester-chlorid-anilid mit p-Toluidin oder von Phosphorsäure-phenylester-chlorid-p-toluidid mit Anilin (MICHAELIS, *A.* **326**, 249). — Nadeln. F: 136—137°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Salolphosphorsäure-di-p-toluidid $C_{27}H_{25}O_4N_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 4 Mol.-Gew. p-Toluidin auf 1 Mol-Gew. Salolphosphorsäure-dichlorid (Bd. X, S. 80) in äther. Lösung (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

Phosphorsäure-chlorid-anilid-p-toluidid $C_{13}H_{14}ON_2ClP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot POCl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid und Anilin oder aus Phosphorsäure-dichlorid-anilid und p-Toluidin (CAVEN, *Soc.* **61**, 1369). — Nadeln (aus Benzol). F: 133—134°.

Phosphorsäure-chlorid-di-p-toluidid, „Di-p-toluidin-N-oxychlorphosphin" $C_{14}H_{16}ON_2ClP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2POCl$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol-Gew. salzsaurem p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 100° (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2577). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-phosphorsäureamidin $C_{13}H_{13}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO:N \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Als Nebenprodukt bei Einw. von Phosphorsäure-dichlorid-anilid auf p-Toluidin oder bei Einw. von Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid auf Anilin in Äther oder Benzol (CAVEN, *Soc.* **83**, 1045). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188°.

Phosphorsäure-dianilid-p-toluidid, „Dianilin-p-toluidin-N-phosphinoxyd" $C_{19}H_{20}ON_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-p-toluidid (S. 986) (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2577). — Säulen (aus Alkohol). F: 168°.

Phosphorsäure-dipropylamid-di-p-toluidid $C_{20}H_{30}ON_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Weiße Nadeln. F: 168° (MICHAELIS, *A.* **326**, 185).

Phosphorsäure-anilid-di-p-toluidid, „Anilin-di-p-toluidin-N-phosphinoxyd" $C_{20}H_{22}ON_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man schmilzt 4 Mol.-Gew. p-Toluidin und fügt 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-dichlorid-anilid hinzu (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* **27**, 2575). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

Phosphorsäure-tri-p-toluidid $C_{21}H_{24}ON_3P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_3PO$. *B.* Aus 100 g trocknem p-Toluidin und 23,5 g $POCl_3$ (RUDERT, *B.* **26**, 569). Neben Phosphorsäure-di-p-toluidid (S. 986), beim Schütteln von p-Toluidin mit $POCl_3$ in 30—40%iger Sodalösung (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2106). — Säulen (aus Alkohol). Triklin (ROTHE, *B.* **26**, 570; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 275). F: 192° (RUDERT), 192—194° (A., RUDOLPH). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton (RUDERT). — Zerfällt beim Erhitzen in dimeres Phosphorsäure-p-toluidid-p-tolylimid (S. 988) und p-Toluidin (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 725). Liefert beim Erwärmen mit Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{21}H_{18}ON_3Br_6P$ (?), die bei fortgesetztem Kochen in Eisessiglösung in Phosphorsäure-tris-[x-brom-4-methyl-anilid] (S. 993) übergeht (RUDERT).

Phosphorsäure-chlorid-tetra-p-toluidid $C_{28}H_{32}N_4ClP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_4PCl$. Zur Konstitution vgl. LEMOULT, *C. r.* **133**, 815; *Bl.* [3] **35**, 55. — *B.* Durch Behandlung von p-Toluidin mit Phosphorpentachlorid (GILPIN, *Am.* **19**, 363).

Thiophosphorsäure-äthylamid-di-p-toluidid $C_{16}H_{22}N_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylamid (Bd. IV, S. 131) mit p-Toluidin (MICHAELIS, *A.* **326**, 203). — F: 140°.

Thiophosphorsäure-diäthylamid-di-p-toluidid $C_{18}H_{26}N_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PS \cdot N(C_2H_5)_2$. Farblose Nadeln. F: 166—167° (MI., *A.* **326**, 212).

Thiophosphorsäure-isobutylamid-di-p-toluidid $C_{18}H_{26}N_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 152° (MI., *A.* **326**, 205).

Thiophosphorsäure-n-amylamid-di-p-toluidid $C_{19}H_{28}N_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 129° (MI., *A.* **326**, 205).

Thiophosphorsäure-tri-p-toluidid $C_{21}H_{24}N_3SP = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_3PS$. *B.* Aus 6 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ beim Erhitzen (RUDERT, *B.* **26**, 572). Aus 2 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ in Gegenwart von etwas überschüssiger

10%iger Natronlauge (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **33**, 2114). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 185° (RUDERT), 186° (A., RUDOLPH). Schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton (RUDERT).

Phosphorsäure-p-toluidid-p-tolylimid, N.N'-Di-p-tolyl-phosphorsäure-amidin, „Oxyphosphazo-p-toluol-p-toluid" $C_{14}H_{15}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von $POCl_3$ in Benzol mit 4 Mol.-Gew. p-Toluidin und erhitzt die resultierende Lösung von Phosphorsäure-chlorid-di-p-toluidid mit trocknem Ag_2O (CAVEN, *Soc.* **83**, 1048). — Nadeln. F: 226—228°.

Dimeres Phosphorsäure-p-toluidid-p-tolylimid, dimeres N.N'-Di-p-tolyl-phosphorsäureamidin, dimeres „Oxyphosphazo-p-toluol-p-toluid" $C_{28}H_{30}O_2N_4P_2 =$ $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \atop PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 728; M., *A.* **407** [1915], 314) oder ${CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \atop CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH}{>}P{<}{O \atop O}{>}P{<}{N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \atop NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$ (ODDO, *G.* **29** II, 340). Zur Molekulargröße vgl. CAVEN, *Soc.* **83**, 1047. — *B.* Bei 15—18-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem p-Toluidin mit 1 Mol. $POCl_3$ und dem gleichen Vol. Xylol auf 100° und dann allmählich auf 180° (M., S., *B.* **29**, 725). Beim Erhitzen von Phosphorsäure-chlorid-di-p-toluidid (S. 987) oder von Phosphorsäure-tri-p-toluidid (M., S.). — Pulver. F: 328; unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (M., S.).

Dimeres Thiophosphorsäure-O-äthylester-p-tolylimid, dimerer „Sulfophosphazo-p-toluoläthylester" $C_{18}H_{24}O_2N_2S_2P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PS \cdot O \cdot C_2H_5]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{PS(O \cdot C_2H_5) \atop PS(O \cdot C_2H_5)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-p-tolylimid (s. u.) und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol (M., KÄRSTEN, *B.* **28**, 1245). — Federförmige Krystalle (aus Äther). F: 176° (M., K.).

Dimeres Thiophosphorsäure-chlorid-p-tolylimid, dimeres „Sulfophosphazo-p-toluolchlorid" $C_{14}H_{14}N_2Cl_2S_2P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PSCl]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{PSCl \atop PSCl}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Durch 2—3-tägiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., K., *B.* **28**, 1245). — Prismen (aus Benzol). F: 170°; leicht löslich in Benzol und Xylol, ziemlich schwer in Alkohol (M., K.).

Dimeres Thiophosphorsäure-p-toluidid-p-tolylimid, dimeres N.N'-Di-p-tolyl-thiophosphorsäureamidin, dimeres „Sulfophosphazo-p-toluol-p-toluid" $C_{28}H_{30}N_4S_2P_2 =$ $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:PS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{PS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \atop PS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291). — *B.* Aus 4 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-p-tolylimid (s. o.) in Benzol (M., K., *B.* **28**, 1245). — Gelbliches Pulver. F: 182°; schwer löslich in Äther (M., K.).

Kieselsäure-tetra-p-toluidid $C_{28}H_{32}N_4Si = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_4Si$. *B.* Aus 254 g p-Toluidin und 50 g $SiCl_4$ in Benzol (REYNOLDS, *Soc.* **55**, 479). — Nadeln. F: 131—132°. Löslich in absol. Äther, Benzol und CS_2, sehr schwer in Petroläther. Wird von Wasser und Alkohol zerlegt.

Substitutionsprodukte des p-Toluidins.

2-Chlor-4-amino-toluol, 3-Chlor-4-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 329) (LELLMANN, *B.* **17**, 535) oder 2-Chlor-4-nitro-benzylbromid (Bd. V, S. 335) (WITT, *B.* **25**, 86) mit Zinn und Salzsäure. Durch Erwärmen von [2-Methyl-5-acetamino-benzol]-diazopiperidid (Syst. No. 3038) mit 3 Tln. 25%iger Salzsäure, neben 2-Chlor-4-acetamino-toluol (WALLACH, *A.* **235**, 254). — Krystalle. F: 26° (L.; WITT). Kp: 237—238,5° (L.). — Diazotiert man 2-Chlor-4-amino-toluol und kuppelt mit β-Naphthol-disulfosäure R, so erhält man einen roten Farbstoff, der zur Darstellung lichtechter Farblacke geeignet ist (Bad. Anilin- & Sodaf., D. R. P. 162117; *C.* **1905** II, 865). — $C_7H_8NCl + HCl$. Breite Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser) (L.). Unlöslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol (WITT). — $2C_7H_8NCl + H_2SO_4$. Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (L.). — $2C_7H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$ (WA.).

CH_3 / Cl / NH_2 (Strukturformel)

2-Chlor-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2-Chlor-4-amino-toluol (WYNNE, GREEVES, *Chem. N.* 72, 58). Eine weitere Bildung siehe im Artikel 2-Chlor-4-amino-toluol. — Nadeln. F: 105° (WALLACH, *A.* 235, 254). — Gibt durch Behandlung mit 6 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) und Verseifung des Reaktionsproduktes mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge 6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol (CLAUS, BÖCHER, *A.* 265, 354).

3-Chlor-4-amino-toluol, 2-Chlor-4-methyl-anilin (von LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 311, und COHEN, DAKIN, *Soc.* 81, 1336, m-Chlor-p-toluidin, von WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* 31, 941, 3-Chlor-4-toluidin genannt) C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318), neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* 32, 218). Aus 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) mittels Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure in siedendem Alkohol, neben p-Toluidin (BLANKSMA, *R.* 25, 370). Aus äquimolekularen Mengen p-Toluidin und N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 79, 465). Beim Erwärmen des entsprechenden Acetylderivates 3-Chlor-4-acetamino-toluol (s. u.) mit alkoholischem Kali (WROBLEWSKI, *A.* 168, 197) oder mit Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* 33, 2500; COHEN, DAKIN, *Soc.* 31, 1336). — Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei +7°; Kp_{738}: 218—219° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 311); Kp: 222° (WR., *A.* 133, 197), 223—224° (Co., DA.). D^{20}: 1,151 (WR., *A.* 168, 197). — Gibt mit Brom in Eisessig 5-Chlor-3-brom-4-amino-toluol (ORTON, REED, *Soc.* 91, 1570). Läßt sich durch Diazotierung und Kochen des entstandenen Diazoniumsalzes mit Wasser in 3-Chlor-toluol überführen (WROBLEWSKI, *B.* 7, 1062). Trägt man 3-Chlor-4-amino-toluol-nitrat in Schwefelsäuremonohydrat bei —12° bis —15° ein, so erhält man ausschließlich 5-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol; verwendet man bei dieser Reaktion 80%ige Schwefelsäure, die Temperatur auf ca. 0° haltend, so bildet sich nur 5-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 235, 343). — $C_7H_8NCl + HCl$. Prismen. Sublimiert beim Erhitzen oberhalb 210° (WR., *A.* 133, 198). Schmilzt bei 230—235° unter Schwärzung (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* 31, 941). Schwer löslich in Wasser (WR., *A.* 168, 198). — $C_7H_8NCl + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (WR., *A.* 168, 198). — $C_7H_8NCl + HNO_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei 189° unter Zersetzung; 100 Tle. Wasser von 19° lösen 2,593 Tle. Salz (WR., *A.* 168, 197). — Saures Oxalat $C_7H_8NCl + C_2H_2O_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (WR., *A.* 168, 198). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_7H_8NCl + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Chloroform + Essigester). F: 148,5—149,5°; leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Essigester und Aceton; $[\alpha]_D$: +13,62° (in Wasser, 9,413 g in 25 ccm Lösung) (JONES, KEWLEY, *Proceedings of the Cambridge Philos. Soc.* 12, 123; *C.* 1903 I, 1338). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_7H_8NCl + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Essigester-Chloroform). F: 208—209° (Zers.); schwer löslich in Essigester, leicht in Chloroform; $[\alpha]_D$: +60,2° (in Wasser, 0,668 g in 25 ccm Lösung) (J., K.).

3-Chlor-4-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthylamino]-toluol $C_9H_9ONCl_4 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und 3-Chlor-4-amino-toluol in siedendem Benzol, neben N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-chlor-4-amino-toluol] (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* 31, 941). — Nadeln. F: 182—183°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-chlor-4-amino-toluol] $C_{16}H_{15}N_2Cl_5 = (CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* s. vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 110°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (W., J., *Am. Soc.* 31, 941). — Liefert mit Brom in Eisessig ein Bromderivat vom Schmelzpunkt 78—80° (W., J.).

3-Chlor-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlor (mit trockner Kohlensäure gemischt) in eine gekühlte Lösung von 50 g Acet-p-toluidid in 400 g Eisessig (LELLMANN, *B.* 24, 4111; vgl. WROBLEWSKI, *A.* 133, 196; L., KLOTZ, *A.* 231, 311; CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 792). Durch Chlorieren von Acet-p-toluidid in Eisessig mit $NaClO_3$ und HCl (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* 33, 2506). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Triklin pinakoidal (POPE, *Soc.* 31, 1057; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 400). F: 113° (COHEN, DAKIN, *Soc.* 81, 1337), 114—115° (L., K.), 118° (L.). — Gibt durch Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,5) und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure 5-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 344).

3-Chlor-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 137—139° (COHEN, DAKIN, *Soc.* 31, 1337).

3-Chlor-4-[acetyl-chlor-amino]-toluol $C_9H_9ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-toluol in Eisessig beim Schütteln mit Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* 77, 792). — Prismen (aus Petroläther). F: 48°. — Gibt beim Erwärmen in Eisessiglösung 3.5-Dichlor-4-acetamino-toluol.

3-Chlor-4-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{12}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-p-toluidid und NaOCl in Essigsäure (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 376). — F: 110°. — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure 3-Chlor-4-amino-toluol.

1[1]-Chlor-4-acetamino-toluol, 4-Acetamino-benzylchlorid $C_9H_{10}ONCl = CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf N-[4-Acetamino-benzyl]-piperidin (Syst. No. 3038), neben Kohlensäure-dipiperidid (Syst. No. 3038) (KÜHN, *B.* **33**, 2902). — Nadeln (aus Benzol). F: 155°.

2.3-Dichlor-4-amino-toluol, 2.3-Dichlor-4-methyl-anilin, 2.3-Dichlor-p-toluidin $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dichlor-4-nitro-toluol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (SEELIG, *A.* **237**, 163; COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1327, 1347). — F: 40—42° (C., D.), 48—50° (S.). Sehr leicht löslich in Alkohol (C., D.). — Hydrochlorid. Krystallinisch (C., D.).

CH_3 / Cl / Cl / NH_2

2.3-Dichlor-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONCl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-4-amino-toluol und Acetanhydrid durch Erhitzen (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1328, 1347). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°.

2.5-Dichlor-4-amino-toluol, 2.5-Dichlor-4-methyl-anilin, 2.5-Dichlor-p-toluidin $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dichlor-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 332) mit Zinn und Salzsäure (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1347). Bei der Einw. von Salzsäure auf 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318), neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 219, 221). — Blättchen (aus Alkohol). F: 91—92° (C., D.; BA., BÜ., SZ.), 92—93° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 175396; *Frdl.* **8**, 712; *C.* **1906** II, 1541). Verwendung der Diazoverbindung zur Darstellung von Monoazofarbstoffen (B.A.S.F.).

CH_3 / Cl / Cl / NH_2

3.5-Dichlor-4-amino-toluol, 2.6-Dichlor-4-methyl-anilin (von LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 322, m-Dichlor-p-toluidin genannt) $C_7H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Acetylderivates (s. folgenden Artikel) mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 100—120° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 322). Durch Einw. von Salzsäure auf 4-Nitroso-toluol neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 218). — Nadeln. F: 60°; kaum flüchtig mit Wasserdämpfen; äußerst löslich in Alkohol und Äther (L., K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung sehr schwach rosa, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure gelbe, dann olivgrüne, denn dunkel rotbraune Färbung (BA., *B.* **35**, 3710).

CH_3 / Cl / Cl / NH_2

3.5-Dichlor-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONCl_2 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-toluol mit Chlor in Eisessig unter Kühlung (LELLMANN, KLOTZ, *A.* **231**, 321). Aus Acet-p-toluidid oder besser 3-Chlor-4-acetamino-toluol durch Salzsäure und Natriumchlorat (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1337). — Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert in langen Nadeln; F: 201° (L., K.), 199° (C., D.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Eisessig, sehr leicht in Alkohol (L., K.). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali oder Salzsäure nicht verseift (L., K.). Erst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100—120° im Druckrohr wird 3.5-Dichlor-4-amino-toluol abgespalten (L., K.).

3.5-Dichlor-4-[acetyl-chlor-amino]-toluol $C_9H_8ONCl_3 = CH_3\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-4-acetamino-toluol in Eisessig mit n/2-Chlorkalklösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 793). — Vierseitige dünne Prismen. F: 72°.

1[1].1[1]-Dichlor-4-dimethylamino-toluol, 4-Dimethylamino-benzalchlorid $C_9H_{11}NCl_2 = CHCl_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd mittels Oxalylchlorids in Äther oder Petroläther, sowie mittels Phosgens in Toluol (STAUDINGER, *B.* **42**, 3976). — Tafeln. Färbt sich im offenen Röhrchen bei 40° dunkelgrün, zersetzt sich bei 60—65°. Zersetzt sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 100—110°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Äther, Benzol, Petroläther, sonst in der Wärme meist leicht löslich. — Geht unter der Einw. von Feuchtigkeit unter Bildung gefärbter Zwischenprodukte in salzsauren 4-Dimethylamino-benzaldehyd über. Gibt mit Anilin in Äther [4-Dimethylamino-benzal]-anilin. Liefert mit Dimethylanilin in Äther Leukokrystallviolett. — $C_9H_{11}NCl_2 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 150—155°.

2.3.5-Trichlor-4-acetamino-toluol $C_9H_8ONCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-4-acetamino-toluol durch längere Behandlung mit Salzsäure und Natriumchlorat (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1337). Durch Erwärmen von 5 g Acet-p-toluidid mit 50 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 30 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—180° (M., DI D.), 179° (C., D.).

CH_3 / Cl / Cl / Cl / $NH\cdot CO\cdot CH_3$

2-Brom-4-amino-toluol, 3-Brom-4-methyl-anilin (von NEVILE, WINTHER, *B.* **14**, 418, 419 und von HAFNER, *B.* **22**, 2904, o-Brom-p-toluidin genannt) C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 334) mit Zinn und Salzsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **14**, 418). Beim Kochen von [2-Methyl-5-acetamino-benzol]-diazopiperidid (Syst. No. 3038) mit konz. Bromwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* **235**, 255). Entsteht neben 3-Brom-4-amino-toluol bei 10-tägigem Stehen eines Gemisches von 30 g p-Toluidinsulfat, 400 g 97%iger Schwefelsäure und 125 g Brom (HAFNER, *B.* **22**, 2903). — F: 25—26° (N., WI.). Kp: 254—257° (H.). — Gibt mit Brom 2.3.5-Tribrom-4-amino-toluol (N., WI.). — $C_7H_8NBr + HCl$. Nadeln (WA.). — $C_7H_8NBr + HBr$. Schwer lösliche Krystalle (WA.).

3-Brom-4-amino-toluol, 2-Brom-4-methyl-anilin (zumeist m-Brom-p-toluidin genannt) C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure auf 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318), neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 219). Bei 10-tägigem Stehen von 30 g p-Toluidinsulfat mit 125 g Brom und 400 g 97%iger Schwefelsäure, neben 2-Brom-4-amino-toluol (HAFNER, *B.* **22**, 2903). Das Acetylderivat entsteht aus Acet-p-toluidid in Wasser mit 1 Mol.-Gew. Brom (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 153; CLAUS, STEINBERG, *B.* **18**, 913 Anm.); man verseift es durch Erhitzen mit alkoh. Kali (WR.). 3-Brom-4-amino-toluol bildet sich beim Destillieren von 5-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) mit Kaliumhydroxyd (v. PECHMANN, *A.* **173**, 210). — Blätter. F: 26° (CLAUS, ST.). Kp: 240°; D^{20}: 1,510 (WR.); D^{20}: 1,498 (HAND, *A.* **234**, 156). — Durch Behandlung des Nitrats mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung erhält man 5-Brom-2-nitro-4-amino-toluol (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 367; MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **87**, 948). 3-Brom-4-amino-toluol liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Natrium in äther. Lösung p-Toluidin, Methyl-p-toluidin und p-Azotoluol (CLAUS, *B.* **15**, 316; CLAUS, ST., *B.* **18**, 914). — $C_7H_8NBr + HCl$. Verändert sich bei 210° und schmilzt bei 221° (WR.). — $C_7H_8NBr + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. In Wasser äußerst leicht löslich (WR.). — $C_7H_8NBr + HNO_3$. Blätter. F: 182°; 100 Teile Wasser von 19° lösen 2,533 Teile Salz (WR.). — Saures Oxalat $C_7H_8NBr + C_2H_2O_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (WR.).

3-Brom-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd (s. folgenden Artikel) durch Erhitzen (PESCI, *G.* **28** II, 108). In geringer Menge aus N-Methyl-N-[2-brom-4-methyl-phenyl]-amino-essigsäure-nitril durch längeres Kochen mit verd. Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* **41**, 2111). — *Darst.* Aus 1 Mol.-Gew. Dimethyl-p-toluidin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig oder Chloroform (FRIES, *A.* **346**, 205; vgl. v. B., *B.* **41**, 2112). — Farblose lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{752}: 243—244° (v. B.); Kp_{760}: 239° (F.); Kp_{744}: 237—238°; D^{10}: 1,345; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Benzol, unlöslich in Wasser (P.). — Liefert mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigester die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2345) (P.). Gibt bei der Bromierung 3.5-Dibrom-4-methylamino-toluol (F.). — Hydrochlorid. Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser (P.). — $2C_9H_{12}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Oelbliche Nadeln (P.); rotgelbe Kryställchen; F: 212° (Zers.); mäßig löslich in heißem Wasser (v. B.). — Pikrat $C_9H_{12}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 115°; in kaltem Alkohol nicht leicht löslich (v. B.).

Trimethyl-[2-brom-4-methyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht, wenn man 3-Brom-4-amino-toluol mit 3½ Mol.-Gew. Methyljodid, 3½ Mol.-Gew. Natriumcarbonat und der 25-fachen Gewichtsmenge Wasser 20 Stunden am Rückflußkühler kocht und das Reaktionsprodukt mit 1,1 Teilen Methyljodid und 0,3 Teilen MgO im Druckrohr 20 Stunden auf 100° erhitzt (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1970). Aus dem Jodid erhält man die Base mit Silberoxyd (PESCI, *G.* **28** II, 108). — Nädelchen. Zieht begierig CO_2 an; beginnt bei 100° unter Abspaltung von Methylalkohol zu zerfallen (P.). — Chlorid. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (P.). — Jodid. Rhomboederartige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (P.). Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 192—195° (korr.) (E. F., W.). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}BrN \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Täfelchen (aus Wasser), mäßig löslich in heißem Wasser.

3-Brom-4-äthylamino-toluol $C_9H_{12}NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromierung von Äthyl-p-toluidin in Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 185). — Öl. Kp_{25}: 143°. — Hydrobromid. Prismen. Zersetzt sich bei 160°.

3-Brom-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von Acet-p-toluidid (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 153; **192**, 202; CLAUS, STEINBERG, *B.* **18**, 913 Anm.). — Nadeln. F: 117,5° (WR.). — Liefert mit $KClO_3$ + Salzsäure bei —10° 5-Chlor-3-brom-4-acetamino-toluol (COHEN, RAPER, *Soc.* **85**, 1269). Gibt mit rauchender

Salpetersäure 5-Brom-3-nitro-4-acetamino-toluol (WR., *A.* **192**, 202). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Natrium in Xylol auf 180° N-Methyl-[acet-p-toluidid] (CL., ST., *B.* **13**, 915). — $C_9H_{10}ONBr + NaOH$. Krystallinisch (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 160). — $C_9H_{10}ONBr + KOH$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Äther (Co., B., *Soc.* **73**, 160). — $C_9H_{10}ONBr + AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **11**, 927).

3-Brom-4-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Brom-4-acetamino-toluol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf 150—160° (ULFFERS, VON JANSON, *B.* **27**, 93). — Prismen (aus Ligroin). F: 75—75,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

3-Brom-4-isovalerylamino-toluol $C_{12}H_{16}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Isovaleriansäure-p-toluidid in Chloroform bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom (MAFFEZZOLI, *C.* **1902 II**, 504). — Nadeln. F: 95°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Brom-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Benzonitril beim Erhitzen von [2-Brom-4-methyl-phenyl]-harnstoff mit Benzoylchlorid (PINNOW, *B.* **24**, 4170). — F: 148,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin.

[2-Brom-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_9ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Tolyl-harnstoff, gelöst in Eisessig, und Brom (PINNOW, *B.* **24**, 4170). — F: 184,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

N.N'-Bis-[2-brom-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2Br_2S = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 3-Brom-4-amino-toluol und $CSCl_2$ (SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 267). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 170° (Zers.).

Kohlensäure-bis-[2-brom-4-methyl-anil], Bis-[2-brom-4-methyl-phenyl]-carbodiimid $C_{15}H_{12}N_2Br_2 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:)_2C$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2-brom-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff durch HgO (SCH., *J. pr.* [2] **34**, 266). — Krystalle (aus Ligroin). F: 76—78°.

N-Methyl-N-[2-brom-4-methyl-phenyl]-aminoessigsäure-nitril $C_{10}H_{11}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus [Methyl-p-toluidino]-essigsäurenitril durch Einw. von Brom in Chloroform oder Eisessig (v. BRAUN, *B.* **41**, 2111). — Krystalle (aus Ligroin). F: 47°. Kp_{10}: 161—165°. Schwer löslich in kaltem Ligroin. Stark lichtbrechend. Bleibt bei 1—2-stdg. Kochen mit H_2SO_4 zum größten Teil unverändert, in geringer Menge entsteht 3-Brom-4-dimethylamino-toluol.

3-Brom-4-[acetyl-brom-amino]-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von unterbromiger Säure auf 3-Brom-4-acetamino-toluol (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 795). — Gelbe vierseitige Platten (aus Chloroform-Petroläther). F: 87°. — Liefert beim Erhitzen auf 100° 3.5-Dibrom-4-acetamino-toluol.

3-Brom-4-thionylamino-toluol $C_7H_6ONBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:SO$. *B.* Aus Thionylchlorid und 3-Brom-4-amino-toluol in Benzol (MICHAELIS, *A.* **274**, 230). — Gelbbraune Tafeln (aus Ligroin). F: 47°. Leicht löslich in Äther, Petroläther und Benzol.

Phosphorsäure-mono-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_7H_9O_3NBrP = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot PO(OH)_2$. *B.* Man löst Phosphorsäure-dichlorid-[2-brom-4-methyl-anilid] in Alkalilauge und fällt mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **326**, 238). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 142°. Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — $CuC_7H_7O_3NBrP$. Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Phosphorsäure-äthylester-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_9H_{13}O_3NBrP = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Phosphorsäure-diäthylester-[2-brom-4-methyl-anilid] beim Trocknen der äther. Lösung mit K_2CO_3 (M., *A.* **326**, 239). — $KC_9H_{12}O_3NBrP$. Blättchen (aus Wasser).

Phosphorsäure-diäthylester-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{11}H_{17}O_3NBrP = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-[2-brom-4-methyl-anilid] durch Erhitzen der alkoh. Lösung (M., *A.* **326**, 239). — Nadeln. F: 102°. Ziemlich beständig gegen heißes Wasser.

Phosphorsäure-diphenylester-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{19}H_{17}O_3NBrP = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (M., *A.* **326**, 239).

Phosphorsäure-dichlorid-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_7H_7ONCl_2BrP = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 3-Brom-4-amino-toluol mit Phosphoroxychlorid auf 120° (M., *A.* **326**, 238). — Säulen (aus Benzol + Petroläther).

Phosphorsäure-phenylester-bis-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{20}H_{19}O_2N_2Br_2P = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_2PO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dimerem Phosphorsäure-[2-brom-4-methyl-anilid]-[2-brom-4-methyl-anil] und Phenol (M., SILBERSTEIN, *B.* **29**, 726). — Blättchen. F: 221°. — Wird beim Erhitzen mit Wasser nicht verändert.

Phosphorsäure-tris-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{21}H_{21}ON_3Br_3P = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_3PO$. *B.* Aus dimerem Phosphorsäure-[2-brom-4-methyl-anilid]-[2-brom-4-methyl-anil] und heißem Eisessig (M., S., *B.* **29**, 726). — Nadeln. F: 268°.

Dimeres Phosphorsäure-[2-brom-4-methyl-anilid]-[2-brom-4-methyl-anil] $C_{28}H_{20}O_2N_4Br_4P_2 = [CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:PO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3]_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{PO(NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3)}{PO(NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3)}>N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. M., *A.* **329**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus 2 Mol.-Gew. salzsaurem 3-Brom-4-amino-toluol durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid und Xylol zuerst im Wasserbade und später auf 180° (M., S., *B.* **29**, 725).

Phosphorsäure-tris-[x-brom-4-methyl-anilid] $C_{21}H_{21}ON_3Br_3P = (CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH)_3PO$. *B.* Beim Erwärmen von Phosphorsäure-tri-p-toluidid mit Bromwasser (Rudert, *B.* **26**, 571; Autenrieth, Rudolph, *B.* **33**, 2106). — Nadeln (aus siedendem Eisessig oder viel Alkohol). F: 221° (Rudert), 222°; ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, sonst schwer löslich (Au., Rudolph).

5-Chlor-3-brom-4-amino-toluol, 6-Chlor-2-brom-4-methyl-anilin (von Orton, Reed, *Soc.* **91**, 1570, **3-Chlor-5-brom-p-toluidin** genannt) C_7H_7NClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-4-amino-toluol und Brom in Eisessig (Orton, Reed, *Soc.* **91**, 1570). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°.

5-Chlor-3-brom-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONClBr = CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man unterwirft 3-Brom-4-acetamino-toluol bei —10° der Einw. von Salzsäure und $KClO_3$ (Cohen, Raper, *Soc.* **85**, 1269). Aus 5-Chlor-3-brom-4-amino-toluol und Acetylchlorid in Eisessig (Orton, Reed, *Soc.* **91**, 1570). — Prismen (aus Alkohol). F: 189° (O., Reed), 201° bis 202° (C., Ra.).

2.5-Dibrom-4-amino-toluol, 2.5-Dibrom-4-methyl-anilin, 2.5-Dibrom-p-toluidin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Dibrom-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 336) mit Zinn und Salzsäure (Wroblewski, *A.* **198**, 186) oder Eisen und Essigsäure (Nevile, Winther, *B.* **13**, 963). — Prismen oder Blättchen. F: 83° (Wr.), 84,5—85° (N., Wi.). Leicht löslich in Alkohol (Wr.).

2.5(?)-Dibrom-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung des chinoiden perbromidartigen Bromadditionsproduktes des Tetra-p-tolyl-hydrazins (Syst. No. 2070) beim Stehen in Chloroformlösung (Wieland, *B.* **40**, 4266, 4275). — Spieße (aus Methylalkohol). F: 59°. Unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme der Alkohole.

2.6-Dibrom-4-amino-toluol, 3.5-Dibrom-4-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dibrom-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 336) mit Zinn und Salzsäure (Nevile, Winther, *B.* **13**, 973). — F: 87—88°.

3.5-Dibrom-4-amino-toluol, 2.6-Dibrom-4-methyl-anilin (von Fries, *A.* **346**, 166, **3.5-Dibrom-p-toluidin** genannt) $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318), neben anderen Produkten (Bamberger, Büsdorf, Szolayski, *B.* **32**, 219). Beim Durchleiten von Bromdampf durch eine Lösung von salzsaurem p-Toluidin (Wroblewski, *A.* **198**, 188). Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine kalte wäßr. Lösung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) (v. Pechmann, *A.* **173**, 216; vgl. Nevile, Winther, *B.* **13**, 1948). — *Darst.* Zu einer Lösung von 53 g p-Toluidin in 200 g konz. Salzsäure und 2 l Wasser gibt man nach Zusatz von Eis eine Lösung von 160 g Brom und 100 g Kaliumbromid in 1 l Wasser (Klages, Liecke, *J. pr.* [2] **61**, 326). Durch Bromieren von p-Toluidin in Eisessig bei Gegenwart von etwas Wasser (Fries, *A.* **346**, 166). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (Jaeger, *Z. Kr.* **38**, 95; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 385). F: 73° (Wr.), 74° (v. P.), 79° (F.). Sublimiert leicht; mit Wasserdampf flüchtig (v. P.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (Wr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung hellviolettrote, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure tief bräunlichrote Färbung (Bamberger,

B. **65**, 3710). — $C_7H_7NBr_2 + HBr + Br_2$. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen Hydrobromid des 3.5-Dibrom-4-amino-toluols und Brom in Eisessig oder auch aus 3-Brom-4-amino-toluol und überschüssigem Brom (F., *A.* **346**, 166). Braunrote Tafeln. Verliert von 110° an Brom, schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Verliert das addierte Brom an der Luft oder bei Einw. von Lösungsmitteln.

3.5-Dibrom-4-methylamino-toluol $C_8H_9NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-4-dimethylamino-toluol in Eisessiglösung mit Brom und Natriumacetat (F., *A.* **346**, 206). — Öl. Kp_{16}: 154°. — Hydrobromid. Tafeln (aus Chloroform). F: 190°.

3.5-Dibrom-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Alkylierung von 3.5-Dibrom-4-amino-toluol mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Sodalösung bei 100° (F., *A.* **346**, 207). — Öl. Kp_{750}: 270°. — $C_9H_{11}NBr_2 + HBr + Br_2$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem 3.5-Dibrom-4-dimethylamino-toluol und Brom in Eisessig (F., *A.* **346**, 208). Prismen. F: 130°. Verdünnte Essigsäure erzeugt 3.5-Dibrom-4-methylamino-toluol.

3.5-Dibrom-4-äthylamino-toluol $C_9H_{11}NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromierung von 4-Äthylamino-toluol in Essigsäure und Zusatz von Wasser zur Lösung (F., *A.* **346**, 185). — Öl. Kp_{20}: 169°. — Hydrobromid. Nadeln (aus Eisessig). F: 185°. — $C_9H_{11}NBr_2 + HBr + Br_2$. *B.* Man löst 2,92 g 3.5-Dibrom-4-äthylamino-toluol in 7 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Bromwasserstoffsäure und versetzt unter Kühlung mit 1,6 g Brom (F., *A.* **346**, 186). Dunkelrote Prismen, die bald goldgelb werden. F: 110°. Durch Erwärmen in Eisessig unter tropfenweisem Zusatz von Wasser entsteht 3.5-Dibrom-4-amino-toluol.

3.5-Dibrom-4-benzalamino-toluol $C_{14}H_{11}NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Die früher mit dieser Formel beschriebene Verbindung besitzt eine andere Konstitution; vgl. den Artikel Dibromid des Benzal-p-toluidins (S. 910).

3.5-Dibrom-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g Acet-p-toluidid mit 15 g Brom in 25 g Chloroform im Druckrohr auf 90° bis 100° (Kunckell, *B.* **41**, 4111). Bei 3-stdg. Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-amino-toluol mit Acetylchlorid im Druckrohr auf 100° (Claus, Herbabny, *A.* **265**, 377). Bei 4-stdg. Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-amino-toluol mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (Ulffers, v. Janson, *B.* **27**, 99). — Prismen (aus Alkohol). F: 183° (Cl., H.), 199—200° (U., v. J.; K.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (U., v. J.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dibrom-2-nitro-4-acetamino-toluol, mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-acetamino-toluol (K.).

3.5-Dibrom-4-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{11}O_2NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-amino-toluol mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid auf 150—160° (Ulffers, v. Janson, *B.* **27**, 99). — Tafeln und Prismen (aus Ligroin). F: 101—101,5°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, leicht in Alkohol, schwer in Ligroin.

3.5-Dibrom-4-[acetyl-brom-amino]-toluol $C_9H_8ONBr_3 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-4-acetamino-toluol mit unterbromiger Säure (Chattaway, Orton, *Soc.* **77**, 796). — Gelbe Prismen (aus Chloroform-Petroläther). F: 118°.

3.5-Dibrom-4-nitramino-toluol, 2.6-Dibrom-4-methyl-phenylnitramin $C_7H_6O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

3.5-Dibrom-4-chlornitramino-toluol, 2.6-Dibrom-4-methyl-phenylchlornitramin $C_7H_5O_2N_2ClBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NCl\cdot NO_2$. Prismen. Schmilzt bei 50—51° zu einer roten Flüssigkeit (Orton, *Soc.* **61**, 968).

x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}NBr_4 = (CH_3\cdot C_6H_2Br_2)_2NH$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoh. Lösung von p.p-Ditolylamin oder von N-Nitroso-p.p-ditolylamin (S. 983) (Lehne, *B.* **16**, 1544). — Nadeln. F: 162°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

2.3.5-Tribrom-4-amino-toluol, 2.3.6-Tribrom-4-methyl-anilin $C_7H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. auch S. 995 das Tribrom-4-amino-toluol(?) von v. Pechmann. — *B.* Beim Bromieren von 2-Brom-4-amino-toluol (Nevile, Winther, *B.* **14**, 418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82,5—83°.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, Br rechts oben, Br rechts unten, Br links unten, NH_2 unten]

2.3.6-Tribrom-4-amino-toluol, 2.3.5-Tribrom-4-methyl-anilin $C_7H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. auch unten das Tribrom-4-amino-toluol (?) von v. PECHMANN. — *B.* Durch Reduktion von 2.3.6-Tribrom-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 337) mit Eisen und Essigsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—118,6°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Tribrom-4-amino-toluol (?) von v. Pechmann $C_7H_6NBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_2 \cdot NH_2$ (?). Vgl. auch die beiden vorangehenden Verbindungen. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Bromdämpfen in die wäßr. Lösung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) (v. PECHMANN, *A.* 173, 217). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 113°.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-amino-toluol, 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-anilin, eso-Tetrabrom-p-toluidin $C_7H_5NBr_4 = CH_3 \cdot C_6Br_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Bromieren von 2.6-Dibrom-4-amino-toluol in Salzsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). Beim Erhitzen von 4-Nitro-toluol oder von 2-Brom-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 334) mit Brom und etwas Eisenbromür auf 90° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 179). — Nadeln. F: 226—227° (N., W.).

2-Jod-4-amino-toluol, 3-Jod-4-methyl-anilin (von WILLGERODT, GARTNER, *B.* 41, 2813, o-Jod-p-toluidin genannt) C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 338) durch Einw. von $FeSO_4$ und NH_3 (WILLGERODT, GARTNER, *B.* 41, 2813). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 37°. Fast in allen organischen Solvenzien leicht löslich. Sehr beständig gegen Licht. Die Salze werden schon von kaltem Wasser merklich zersetzt. — $C_7H_8NI + HCl$. Etwas dunkelgefärbte Nadeln (aus stark HCl-haltigem Wasser). — $2C_7H_8NI + H_2SO_4$. Blättchen (aus säurehaltigem Wasser). — $C_7H_8NI + HNO_3$. Rhomben. In Wasser schwerer löslich als Hydrochlorid und Sulfat. — Oxalat $2C_7H_8NI + C_2H_2O_4$. Rhomben (aus verd. Alkohol).

2-Jod-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von 2-Jod-4-amino-toluol mit Acetanhydrid (W., G., *B.* 41, 2814). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°. — Geht mit $KMnO_4$ in schwach alkalischer Lösung in 2-Jod-4-acetamino-benzoesäure über.

5-Acetamino-2-methyl-phenyljodidchlorid $C_9H_{10}ONCl_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 2-Jod-4-acetamino-toluol in Eisessig + wenig Chloroform (W., G., *B.* 41, 2815). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 100°.

Phenyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{15}H_{16}O_2NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht, wenn man 5-Acetamino-2-methyl-phenyljodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl und Wasser verrührt und das entstandene Produkt mit KI umsetzt; durch Verreiben des so erhaltenen Jodids mit Silberoxyd und Wasser erhält man die freie Base (W., G., *B.* 41, 2815). — Nur in Lösung erhalten. Die Lösung reagiert stark alkalisch. — Salze. $C_{15}H_{15}ONI \cdot Br$. Säulen (aus Wasser oder Alkohol). F: 159,5—160°. — $C_{15}H_{15}ONI \cdot I$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. Wird an der Luft allmählich dunkel. — $(C_{15}H_{15}ONI)_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln, die beim Trocknen im Exsiccator rötlichbraun werden und bei 80° sich zu zersetzen beginnen. — $2C_{15}H_{15}ONI \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Kryställchen (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 110° sich zu zersetzen; schmilzt bei 125° unter Aufschäumen.

[3-Jod-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_9ON_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Kaliumisocyanat auf 2-Jod-4-amino-toluol in Eisessig (W., G., *B.* 41, 2814). — Rhomben (aus Alkohol). F: 194°. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol; etwas leichter löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. — Gibt mit $NaNO_2$ in Eisessig N-Nitroso-N-[3-jod-4-methyl-phenyl]-harnstoff.

N-Nitroso-N-[3-jod-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_2N_3I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [3-Jod-4-methyl-phenyl]-harnstoff in Eisessig durch $NaNO_2$ (W., G., *B.* 41, 2815). — Gelbe Nadeln (aus Äther durch Petroläther). Schmilzt bei 99° unter Zersetzung.

3-Jod-4-amino-toluol, 2-Jod-4-methyl-anilin (von WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 445, 3-Jod-p-toluidin genannt) C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Jod in Gegenwart von $CaCO_3$, etwas Wasser und etwas Äther (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 445). — Prismen. F: 40°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther. — Zersetzt sich beim Destillieren unter vermindertem Druck. Geht bei Einw. von Thiobenzoe-

säure in 3-Jod-4-benzamino-toluol über. — $C_7H_8NI + HCl$. Prismen. Schmilzt bei schnellem Erhitzen unter Zersetzung bei 138°. — Oxalat $2C_7H_8NI + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 119—120° unter Zersetzung.

3-Jod-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Jod-4-amino-toluol und Essigsäureanhydrid (W., L., *Am.* **42**, 447). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser.

3-Jod-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Jod-4-amino-toluol beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Thiobenzoesäure auf dem Wasserbade (W., L., *Am.* **42**, 448). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

[2-Jod-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_9ON_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Jod-4-amino-toluol in Eisessig mittels einer Lösung von Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung (W., L., *Am.* **42**, 447). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 187°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, —I, unten $NH \cdot CO \cdot NH_2$]

3.5-Dijod-4-amino-toluol, 2.6-Dijod-4-methyl-anilin (von Wheeler, Liddle, *Am.* **42**, 449, 3.5-Dijod-p-toluidin genannt) $C_7H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorjod auf 1 Mol.-Gew. salzsaures p-Toluidin (Michael, Norton, *B.* **11**, 115). Beim Erwärmen von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Jod bei Gegenwart von Wasser, Äther und $CaCO_3$ (Wheeler, Liddle, *Am.* **42**, 449). — Nadeln. F: 125° (Wh., L.), 124,5° (M., N.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, I— und —I, unten NH_2]

3.5-Dijod-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dijod-4-amino-toluol und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (W., L., *Am.* **42**, 450). — Prismen (aus Alkohol). F: 226°.

2-Nitroso-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-4-acetamino-toluol und Caroscher Säure (Cain, *Soc.* **95**, 715). — Schwach gelblichbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Eisessig.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, —NO, unten $NH \cdot CO \cdot CH_3$]

2-Nitro-4-amino-toluol, 3-Nitro-4-methyl-anilin (von Cunerth, *A.* **172**, 228, o-Nitro-p-toluidin, von Elbs, Schwarz, *J. pr.* [2] **63**, 562, m-Nitro-p-toluidin, von Goldschmidt, Ingebrechtsen, *Ph. Ch.* **48**, 450, 2-Nitro-4-toluidin genannt) $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von H_2S in mit Alkohol übergossenes und mit etwas konz. Ammoniak versetztes 2.4-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **155**, 14). Bei der Reduktion des 2.4-Dinitro-toluols in Alkohol + Essigester mit Natriumhydrosulfid (Brand, *J. pr.* [2] **74**, 470). Bei der elektrochemischen Reduktion des 2.4-Dinitro-toluols in salzsaurer Lösung, bei Gegenwart von $CuCl_2$ (Br., Zöller, *B.* **40**, 3330), in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Vanadinverbindungen an Platin- oder Kupferkathoden (Hofer, Jakob, *B.* **41**, 3192). Neben 3-Nitro-4-amino-toluol beim Nitrieren von p-Toluidin, gelöst in konz. Schwefelsäure, mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,48), die mit konz. Schwefelsäure verdünnt ist; wendet man viel Schwefelsäure an, so entsteht nur 2-Nitro-4-amino-toluol (Noelting, Collin, *B.* **17**, 263). Aus 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol (Syst. No. 1933) beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfid (Br., Z., *B.* **40**, 3333). — *Darst.* Man versetzt eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 100 g p-Toluidin in 2000 g H_2SO_4 (von 66° Bé) allmählich mit einem Gemisch aus 75 g Salpetersäure (D: 1,48) und 300 g Schwefelsäure (von 66° Bé), läßt einige Zeit stehen, gießt dann langsam in 5—6 l Eiswasser, filtriert, verdünnt das Filtrat mit 15—20 l Wasser und fällt mit Soda (Noe., Co., *B.* **17**, 263).

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, —NO_2, unten NH_2]

Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zur Krystallform vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 376. F: 77,5° (Bei., Ku.), 81,5° (Haibach, *J. pr.* [2] **65**, 246). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser, schwer in kaltem CS_2 (Bei., Ku.). — Liefert in Benzollösung mit Natriumhypochloritlösung als Hauptprodukt 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2096) (Meigen, Normann, *B.* **33**, 2713). Bei der Reduktion einer konz. Lösung von 2-Nitro-4-amino-toluol in absol. Alkohol mit Natriumamalgam entsteht 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No.

2216); bei weiterer Einw. von Natriumamalgam erhält man 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) und 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-hydrazobenzol (Syst. No. 2083); bei der Einw. von Natriumamalgam in schwach alkoholischer Lösung erfolgt Reduktion zu 2.4-Diamino-toluol (Syst. No. 1778) (BUCKNEY, *B.* **11**, 1452, 1453). 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol entsteht auch bei der Reduktion von 2-Nitro-4-amino-toluol mit Zinkstaub + Natronlauge (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44554; *Frdl.* **2**, 438). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung erhält man neben etwas 2.4-Diamino-toluol, je nach der zugeführten Strommenge als Hauptprodukt 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol, 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol oder 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-hydrazobenzol (ELBS, SCHWARZ, *J. pr.* [2] **63**, 562; vgl. *Z. El. Ch.* **5**, 113; *C.* **1896** II, 776). Zur Geschwindigkeit der Reduktion durch $SnCl_2$ + Salzsäure oder durch $SnBr_2$ + Bromwasserstoffsäure vgl. GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 450, 457). Beim Behandeln von 2-Nitro-4-amino-toluol mit Brom in Eisessig erhält man 3.5-Dibrom-2-nitro-4-amino-toluol (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219). Durch Diazotierung von 2-Nitro-4-amino-toluol und Verkochen des Diazoniumsulfats mit Alkohol entsteht 2-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) (BEI., KU., *A.* **155**, 16). — Bei der Einw. von Formaldehyd auf salzsaures 2-Nitro-4-amino-toluol in alkoh. Lösung entsteht eine bei 168—170° schmelzende Verbindung (I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). Durch Einw. von Monochlor-dimethyl-sulfat (Bd. I, S. 582) auf 2-Nitro-4-amino-toluol in absol. Äther bei ca. 30° entsteht N.N'-Methylen-bis-[2-nitro-4-amino-toluol] (S. 998) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1579). Zur Umsetzung zwischen 2-Nitro-4-amino-toluol und Estern von in α-Stellung bromierten Carbonsäuren vgl. BISCHOFF, *B.* **30**, 2769; **31**, 3026. Beim Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel entsteht ein gelber Baumwollfarbstoff (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 163001; *C.* **1905** II, 999).

$C_7H_8O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.) (BEI., KU.), 230—240° (Zers.) (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 940), 239° (BI., *B.* **30**, 2769). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (BEI., KU.). — $C_7H_8O_2N_2 + HBr + 3H_2O$. Farblose Blättchen (aus Bromwasserstoffsäure); wird durch siedendes Wasser hydrolysiert (HAI.). F: 238° (BI.). — $2C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser (BEI., KU.). — $C_7H_8O_2N_2 + HNO_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Gelbliche Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung bei 185°; leicht löslich in heißem Wasser (BEI., KU.). — $C_7H_8O_2N_2 + H_3PO_4$. Krystallinisch. Wird durch kaltes Wasser zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — $4C_7H_8O_2N_2 + AgNO_3$. Grüngelbe Krystalle. F: 131° bis 132°; löslich in Wasser und in absol. Alkohol (MIXTER, *Am.* **1**, 241).

2-Nitro-4-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Entsteht durch Nitrierung von 1 Mol.-Gew. Methyl-p-toluidin, gelöst in 10 Tln. Schwefelsäure, mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,4), verdünnt mit dem doppelten Vol. Schwefelsäure, unterhalb 0° (PINNOW, *B.* **28**, 3040). Beim Erhitzen von 15 g 2-Nitro-4-amino-toluol mit 15 g CH_3I, 4 g NaOH und 30 g Wasser unter Druck (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 19). — Gelbe Krystalle; F: 45° (J.). Feine, rote Nadeln oder derbe Prismen aus Alkohol; F: 57° (P.).

2-Nitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von Dimethyl-p-toluidin in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 69188; *Frdl.* **3**, 398) unter Eiskühlung; man fällt das Nitroderivat durch Eintragen der Lösung in Eiswasser (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **87**, 947). Aus bromwasserstoffsaurem 2-Nitro-4-amino-toluol und Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 110—120°, neben Trimethyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-ammoniumbromid; man trennt von dem Ammoniumsalz durch Eingießen in Wasser und Ausschütteln mit Äther, worin sich die tertiäre Base löst (HAIBACH, *J. pr.* [2] **65**, 247). — Orangerote Prismen (aus Alkohol), kirschrote faserige Krystalle (aus Äther). F: 35° (Höchster Farbw.; HAI.), 37° (M., CL.). Mit Wasserdampf flüchtig (HAI.). Unlöslich in Wasser (Höchst. Farbw.). — Liefert bei der Reduktion 2-Amino-4-dimethylamino-toluol (Syst. No. 1778) (Höchst. Farbw.). Bei der Einw. von Natriumnitrit in Gegenwart von Salzsäure entstehen 2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol, 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol und 2.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol (PINNOW, *B.* **26**, 3039, 3041; vgl. PI., *B.* **30**, 840).

Trimethyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-ammoniumbromid $C_{10}H_{15}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_3Br$. *B.* Als Hauptprodukt der Einw. von Methylalkohol auf bromwasserstoffsaures 2-Nitro-4-amino-toluol im geschlossenen Rohr bei 110—120°; die tertiäre Base wird durch Aufnehmen in Wasser und Schütteln mit Äther entfernt (HAIBACH, *J. pr.* [2] **65**, 248). Bei $5^1/_2$-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Nitro-4-dimethylamino-toluol mit 4,5 ccm Methylalkohol und 7 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im geschlossenen Rohr auf 127—132° (PINNOW, *B.* **34**, 1137). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol) (P.); farblose Pyramiden und Prismen (aus Wasser) mit $^1/_2 H_2O$ (H.). F: 182° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol (P.).

2-Nitro-4-äthylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Äthyl-p-toluidin in 20 Tln. konz. Schwefelsäure mit konz.

Salpetersäure (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 549). Beim Erhitzen von 2-Nitro-4-amino-toluol mit Äthyljodid und Natronlauge unter Druck (JAUBERT, *Bl.* [3] **21**, 20). — Flache rote Prismen (N., ST.), gelbe Nadeln (J.). F: 47—48° (N., ST.), 50° (J.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (N., ST.). — Geht durch Reduktion in 2-Amino-4-äthylamino-toluol (Syst. No. 1778) über (N., ST.).

N.N'-Methylen-bis-[2-nitro-4-amino-toluol] $C_{15}H_{16}O_4N_4 = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH]_2CH_2$. *B.* Durch Einw. von Monochlor-dimethyl-sulfat (Bd. I, S. 582) auf 2-Nitro-4-amino-toluol in absol. Äther bei ca. 30° (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1579). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 207°; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Heiße verd. Schwefelsäure spaltet in 2-Nitro-4-amino-toluol und Formaldehyd. — Sulfat. Gelblich-weiße Nadeln (aus Alkohol).

2-Nitro-4-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthylamino]-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus gleichen Teilen Chloral und 2-Nitro-4-amino-toluol in siedendem Benzol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 940). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Gasolin). F: 187—188°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Gasolin und Xylol.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[2-nitro-4-amino-toluol] $C_{16}H_{15}O_4N_4Cl_3 = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH]_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus 2,6 Tln. Chloral und 5 Tln. 2-Nitro-4-amino-toluol in siedendem Toluol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 940). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Toluol + Gasolin). F: 108—109°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig; schwer löslich in Äther, unlöslich in Gasolin.

2-Nitro-4-formamino-toluol $C_8H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CHO$. Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 133—134°; schwer löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser (GEIGY & Co.; D. R. P. 138839; *C.* **1903** I, 427). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 460.

2-Nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben 3-Nitro-4-acetamino-toluol, beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Acet-p-toluidid in 10—20 Tln. konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,48) und konz. Schwefelsäure (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 264). Beim Kochen von 2-Nitro-4-amino-toluol mit gleichen Teilen Essigsäureanhydrid (WALLACH, *A.* **234**, 353; vgl. CUNERTH, *A.* **172**, 229). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 144° (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3330), 144,5° (WALLACH, *A.* **234**, 354), 148,5° (korr.) (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 847). — Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in 2-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) über (BO., KR.). Liefert bei der Reduktion in essigsaurer Lösung mit Eisen 2-Amino-4-acetamino-toluol (Syst. No. 1778) (W.).

2-Nitro-4-[acetylmethylamino]-toluol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von N-Methyl-[acet-p-toluidid] in konz. Schwefelsäure (PINNOW, *B.* **23**, 3040). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128—128,5°. — Liefert beim Kochen mit 66%iger Schwefelsäure 2-Nitro-4-methylamino-toluol.

2-Nitro-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 2-Nitro-4-amino-toluol (CUNERTH, *A.* **172**, 224, 228; BELL, *B.* **7**, 1504; BERNTHSEN, *B.* **15**, 3017). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 172° (BELL; BER.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (BELL). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (BELL).

[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-oxamidsäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-4-amino-toluol und 2 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester in alkoh. Lösung bei Gegenwart von 4 Mol.-Gew. Natriumäthylat (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 395). Der Äthylester entsteht bei 2-stdg. Kochen von 2-Nitro-4-amino-toluol mit der 10-fachen Menge Oxalester; man verseift ihn mit Natronlauge (R., SCH.). — Schmilzt, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknung bei 100°, bei 179°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol und $CHCl_3$. — $NaC_9H_7O_5N_2$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol).

Oxalsäure-bis-[3-nitro-4-methyl-anilid], N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-4-amino-toluol, 1 Mol.-Gew. Oxalester und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung, neben [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-oxamidsäure (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 396). — Nadeln (aus viel Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol.

[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von absol. Alkohol auf 3-Nitro-4-methyl-phenylisocyanat (S. 999) (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 592). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77—78°. Ziemlich löslich in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in siedendem Ligroin.

N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH]_2CO$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Nitro-4-amino-toluol mit 2 g Urethan auf 210° bis 220° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 134). Aus 2-Nitro-4-amino-toluol und Chlorkohlenoxyd in Toluol im geschlossenen Rohr bei 130° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 663). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 251—252° (V.), 245° (M., RI.-Ro.). Schwer löslich in Äther und Benzin, löslich in heißer konzentrierter Essigsäure und heißem Alkohol (M., RI.-Ro.).

[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-thiocarbamidsäure-O-äthylester, [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-monothiourethan $C_{10}H_{12}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl (s. u.) mit Alkohol (STEUDEMANN, *B.* **13**, 2337). — Nadeln. F: 95,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Alkalien.

[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_8H_9O_2N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Lösen von 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl in Ammoniak (STEUDEMANN, *B.* **13**, 2337). — Citronengelbes Krystallpulver. F: 176°. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

N-Phenyl-N'-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{13}O_2N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol in alkoh. Lösung und Phenylsenföl (ST., *B.* **13**, 2336). Aus 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl und Anilin (ST., *B.* **13**, 2337). Durch Zusammenschmelzen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff (s. u.) (HUGERSHOFF, *B.* **36**, 1140). — Krystalle. Leicht löslich in Essigsäureanhydrid (ST.). Schmilzt bei 145° (ST.), erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweiten Male bei 171° unter Bildung von N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff und Phenylsenföl (H.). Auch durch Krystallisation aus Eisessig oder Alkohol entsteht N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff (H.). Zerfällt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Wasser in 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl, Acetanilid und 2-Nitro-4-acetamino-toluol (ST.).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{12}O_4N_4S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenylsenföl und 2-Nitro-4-amino-toluol in Alkohol (STEUDEMANN, *B.* **13**, 2335). Aus 3-Nitro-anilin in alkoh. Lösung und 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl (ST., *B.* **13**, 2337). — Krystalle. F: 188°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

N-p-Tolyl-N'-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{15}O_2N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl und p-Toluidin in alkoh. Lösung (STEUDEMANN, *B.* **13**, 2337). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{14}O_4N_4S = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH]_2CS$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl mit Wasser auf 100° (STEUDEMANN, *B.* **13**, 2338). Aus 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl und 2-Nitro-4-amino-toluol (ST.). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff für sich auf 171° oder mit Eisessig zum Sieden (HUGERSHOFF, *B.* **33**, 1139). — *Darst.* Man kocht einige Tage lang eine Lösung von 2-Nitro-4-amino-toluol in Benzol mit CS_2 und wenig Kali (ST.). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 207° (ST.). Gar nicht oder sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in Eisessig (ST.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl und 2-Nitro-4-acetamino-toluol (ST.). Liefert beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff N-Phenyl-N'-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff (s. o.) (H.).

3-Nitro-4-methyl-phenylisocyanat, 3-Nitro-4-methyl-phenylcarbonimid $C_8H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CO$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem $COCl_2$ auf 2-Nitro-4-amino-toluol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 592). — Weiße Prismen. F: 49—50°. Löslich in Benzol, Äther und siedendem Ligroin.

3-Nitro-4-methyl-phenylisothiocyanat, 3-Nitro-4-methyl-phenylsenföl $C_8H_6O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CS$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-N'-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff oder von N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (STEUDEMANN, *B.* **13**, 2336, 2338). — Nadeln (aus Eisessig). F: 56—57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$. — Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, H_2S und N.N'-Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff.

α-[3-Nitro-4-methyl-anilino]-propionsäure-äthylester, N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-alanin-äthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-4-amino-toluol mit α-Brom-propionsäure-äthylester auf 130° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2769). — Orangegelbe Prismen (aus viel kaltem Alkohol). F: 64°.

2-Nitro-4-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und 2-Nitro-4-amino-toluol (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1166). — F: 160°.

2-Nitro-4-[4-chlor-benzol-sulfonyl-(1)-amino]-toluol $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol und 4-Chlor-benzolsulfochlorid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1166). — F: 137°.

2-Nitro-4-p-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol und p-Toluolsulfochlorid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 135016; *C.* **1902** II, 1165). — F: 164°.

2-Nitro-4-thionylamino-toluol $C_7H_6O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:SO$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-4-amino-toluol mit Thionylchlorid in Benzol (Michaelis, *A.* **274**, 232). — Gelbe bis gelbbraune Nadeln. F: 44°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von 8,8 g $NaNO_2$ in 30 ccm Wasser in die Lösung von 7,5 g 2-Nitro-4-dimethylamino-toluol in 122 g 20%iger Salzsäure, neben anderen Produkten (Pinnow, *B.* **28**, 3039). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 2-Nitro-4-methylamino-toluol (P., *B.* **28**, 3040). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 55°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Essigester und warmem Alkohol, schwer in Ligroin. Durch Nitrieren von 14,8 g 2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol mit 67 ccm Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig und Abspaltung der Nitrosogruppe aus dem entstehenden Produkt durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Salzsäure in alkoh. Lösung erhält man 2.3- und 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol (Pinnow, *B.* **30**, 839). Durch Eintragen von 5 g 2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol in 50 ccm Salpetersäure (D: 1,52) und kurzes Erhitzen des Gemisches auf 100° entsteht 2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol (Pi., *B.* **30**, 837).

2-Nitro-4-nitramino-toluol, 3-Nitro-4-methyl-phenylnitramin $C_7H_7O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

2-Nitro-4-methylnitramino-toluol, Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-nitramino-toluol, CH_3I und Natriummethylat in Methylalkohol (Pinnow, *B.* **30**, 836). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 82—83°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, heißem Benzol und heißem Alkohol.

3-Nitro-4-amino-toluol, 2-Nitro-4-methyl-anilin (in der Original-Literatur meist m-Nitro-p-toluidin genannt) $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NO_2 rechts, NH_2 unten)

B. Bei 16-stdg. Erhitzen von 3 g 3-Nitro-4-oxy-toluol (Bd. VI, S. 412) mit 8 ccm 35%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 170—180° (Barr, *B.* **21**, 1543). Neben 2-Nitro-4-amino-toluol beim Nitrieren von p-Toluidin, gelöst in konz. Schwefelsäure, mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,48) (Noelting, Collin, *B.* **17**, 263). Bei der Einw. einer Lösung von N_2O_5 in CCl_4 auf die absolut-ätherische Lösung von p-Toluidin unter Kühlung, neben anderen Produkten (Hoff, *A.* **311**, 92). Durch Eintragen von [$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-äthyliden]-di-p-toluidin (S. 909) in wasserfreie (nicht rauchende) Salpetersäure, die mit dem doppelten Vol. Eisessig verdünnt wurde, unter Eiskühlung, und Eingießen des Produktes in Wasser (Rügheimer, *B.* **39**, 1654). Aus Acet-p-toluidid durch Eintragen in gekühlte Salpetersäure (D: 1,475) (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **155**, 23) oder durch Versetzen der eisessigsauren Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,47) (Cosack, *B.* **13**, 1088) oder durch Versetzen der Lösung in 4 Teilen konz. Schwefelsäure mit einer Lösung der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,48) in dem doppelten Gewicht konz. Schwefelsäure (N., C., *B.* **17**, 264); das entstandene Acetylderivat verseift man durch Erwärmen mit alkoh. Kali (Bei., Ku.) oder Kochen mit konz. Salzsäure (Ehrlich, *B.* **15**, 2009). Durch Eintragen von Benz-p-toluidid in kalte rauchende Salpetersäure und Erhitzen des entstandenen Benzoylderivats mit konz. Salzsäure auf 200° oder mit verd. Natronlauge (Hübner, *A.* **208**, 311, 313). Bei der Umlagerung von p-Tolylnitramin (Syst. No. 2219) durch Einleiten von HCl in die eisgekühlte äther. Lösung (Bamberger, Hoff, *B.* **30**, 1258; Hoff, *A.* **311**, 94).

Darst. Man trägt 100 g Acet-p-toluidid in Portionen von 1—1,5 g in 400 g Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung ein, so daß die Temperatur zwischen 30° und 40° bleibt und gießt nach einigen Minuten in kaltes Wasser; das ausgeschiedene 3-Nitro-4-acetamino-toluol löst man in möglichst wenig Alkohol und versetzt die siedende Lösung mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Kalilauge (Gattermann, *B.* **18**, 1483). — Man trägt 32 g Acet-p-toluidid rasch, unter Rühren und Wasserkühlung, in ein Gemisch aus 118 ccm Salpetersäure (D: 1,4) und 47 ccm Schwefelsäure (D: 1,84) ein, so daß die Temperatur zwischen 30° und 40° bleibt, läßt 1/4 Stunde stehen und gießt dann in 700 ccm Wasser; das ausgeschiedene Acetylderivat erhitzt man mit 75 ccm starkem Alkohol, bis fast alles gelöst ist, versetzt vorsichtig mit einer Lösung von 16 g KOH in 20 ccm Wasser, erhitzt noch 15—20 Minuten und kühlt rasch ab (Noyes, *Am.* **10**, 475).

Ziegelrote Blätter (aus verdünnt-alkoholischer Lösung), Nadeln oder Prismen (aus konzentriert-alkoholischer Lösung) (FRIEDERICI, *B.* **11**, 1971). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 91; vgl. PANEBIANCO, *G.* **9**, 358; *J.* **1879**, 432; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 376, 386). F: 114° (BEI., KU.; HÜ.), 115—116° (HOFF), 116° (BARR; GAT.; WILLGERODT, SIMONIS, *B.* **39**, 269), 116—117° (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* **28**, 579), 117° (J.). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (FRIE.). D^{17}: 1,312 (J.). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol (BEI., KU.). Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,4 \times 10^{-14}$ (berechnet aus dem Hydrolysengrad des Hydrochlorids, welcher aus der durch Salzsäure-Zusatz bewirkten Erhöhung der Löslichkeit von 3-Nitro-4-amino-toluol in Wasser ermittelt wurde) (GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 461). — Gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure in Wasser 4-Nitroso-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 339) (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3821). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol oder mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge (LIMPRICHT, *B.* **18**, 1404; GRÄFF, *A.* **229**, 343) oder mit Zinn und Salzsäure (BEI., KU., *A.* **158**, 351) 3.4-Diamino-toluol (Syst. No. 1778). Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure: GO., IN., *Ph. Ch.* **48**, 450, 462. 3-Nitro-4-amino-toluol gibt in wäßr. Suspension mit Brom 5-Brom-3-nitro-4-amino-toluol (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 968). Läßt sich durch Entamidierung in 3-Nitro-toluol überführen (BEI., KU., *A.* **155**, 24; LORENZ, *A.* **172**, 178; GOLDSCHMIDT, *B.* **11**, 1625; EHRLICH, *B.* **15**, 2010). Zur Umsetzung zwischen 3-Nitro-4-amino-toluol und Estern von in α-Stellung bromierten Carbonsäuren vgl. BISCHOFF, *B.* **30**, 2771; **31**, 3026. Verwendung für Farbstoffe: *Schultz, Tab.* No. 73.

$C_7H_8O_2N_2 + HCl$. Hellgelbe Prismen (aus Salzsäure) (FRIEDERICI, *B.* **11**, 1971). F: 170—171° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2771). Wird durch Wasser sofort zerlegt (F.). — Hydrobromid. F: 229—230° (BI., *B.* **30**, 2771). — $C_7H_8O_2N_2 + HNO_3$. Sechsseitige hellgelbe Tafeln oder Nadeln; durch Wasser leicht zersetzlich (F.). — $C_7H_8O_2N_2 + H_3PO_4$. Farblose Lamellen, die durch kaltes Wasser gespalten werden (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315). Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 126—128°; sehr wenig löslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol mit dunkelroter Farbe (JONES, KEWLEY, *Proc. of the Cambridge Philosophical Society* **12**, 123; *C.* **1903 I**, 1338).

3-Nitro-4-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-nitramin (S. 985) bei der Einw. von Salpetersäure auf die eisessigsaure Lösung (PINNOW, *B.* **30**, 835) oder bei 4-stdg. Stehen mit einem Gemisch gleicher Mengen Eisessig und konz. Schwefelsäure (BUTLER, *B.* **39**, 3806). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit CH_3I und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120—130° (GATTERMANN, *B.* **18**, 1487). Bei der Oxydation von 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol in eisessigsaurer Lösung mit wäßr. Chromsäurelösung, unter Wasserkühlung (PINNOW, *B.* **30**, 3121; *J. pr.* [2] **82**, 514). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85° (G.). — Liefert beim Eintragen in 5 Teile Salpetersäure von D: 1,45 unterhalb 30° 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol; bei der Nitrierung mit Salpetersäure von D: 1,52 wird 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol (S. 1012) gebildet (G.).

3-Nitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 49 g $NaNO_2$ in wenig Wasser in die Lösung von 30 g Dimethyl-p-toluidin in 400 ccm Salzsäure (D: 1,06), neben Methyl-p-tolyl-nitrosamin (PINNOW, *B.* **28**, 3041). — Sechsseitige Säulen (aus Methylalkohol), F: 24,5—25° (P., *B.* **30**, 3119, Anm. 2). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und verd. Salzsäure neben 3-Amino-4-dimethylamino-toluol (Syst. No. 1778) 1.5-Dimethyl-benzimidazol $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} -N= \\ -N(CH_3)- \end{matrix} CH$ (Syst. No. 3474) und eine chlorhaltige Base (P., *B.* **30**, 3119); Abhängigkeit des Auftretens dieser Verbindungen von den Reaktionsbedingungen: P., *J. pr.* [2] **63**, 352; **65**, 579. 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol addiert weder bei 100° noch bei 130—139° CH_3I (P., *B.* **34**, 1130). — $4C_9H_{12}O_2N_2 + 4HCl + 2SnCl_4 + 3H_2O$. Verwitternde Krystalle. F: 230—231° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton (P., *J. pr.* [2] **63**, 354, 355).

3-Nitro-4-äthylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g 3-Nitro-4-amino-toluol mit 12 g C_2H_5I und dem gleichen Volum absol. Alkohols 6—8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130°, zieht das Produkt mit konz. Salzsäure aus und fällt die Lösung mit Wasser (GATTERMANN, *B.* **18**, 1483); es ist vorteilhaft, statt C_2H_5I C_2H_5Br anzuwenden (NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1884). Man nitriert die Lösung von 1 Teil N-Äthyl-[acet-p-toluidid] in 4 Teilen konz. Schwefelsäure und verseift (NOELTING, ABT, *B.* **20**, 3000 Anm.). — Hellrote Krystalle (aus Alkohol). F: 58—59° (G.). Äußerst leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol (G.). Das salzsaure Salz gibt an Wasser alle Säure ab (G.). Beim Eintragen von 1 Teil 3-Nitro-4-äthylamino-toluol in 5 Teile Salpetersäure von D: 1,45 bei höchstens 30° entsteht 3.5-Dinitro-4-äthylamino-toluol; nitriert man mit Salpetersäure von D: 1,52, so erhält man 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-toluol (G.).

2-Nitro-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-4.4'-dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin (S. 1004) mit alkoh.

Kali (Lellmann, *B.* 15, 831). — Rote Blätter (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)]_2NH$. *B.* Man behandelt Benzoesäure-di-p-tolyl-amid (S. 928) mit rauchender Salpetersäure und zerlegt das durch Wasser gefällte Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge (Lellmann, *B.* 15, 831). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 191°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-nitro-4-amino-toluol] $C_{16}H_{15}O_4N_4Cl_3 = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH]_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und 3-Nitro-4-amino-toluol in siedendem Toluol (Wheeler, Jordan, *Am. Soc.* 31, 940). — Gelbbraune Nadeln (aus Toluol). F: 165° bis 166°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

3-Nitro-4-formamino-toluol $C_8H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CHO$. Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* 23, 460.

3-Nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* und *Darst.* s. bei 3-Nitro-4-amino-toluol, S. 1000. — Krystallisiert aus Wasser oder aus konzentriert-alkoholischen Lösungen in gelben, aus verdünnt-alkoholischen Lösungen in farblosen Nadeln (Gattermann, *B.* 18, 1483). Die gelbe Form schmilzt bei 93,32°, die farblose bei 91,58° (Schenck, *Ph. Ch.* 33, 450). Beide Formen lassen sich durch Schmelzen und Hineinwerfen eines Krystalles der gewünschten Form ineinander überführen (G.). Umwandlungspunkt: Schenck. Die gelbe Form wandelt sich auch beim Stehen unter Alkohol rasch in die farblose um (Schaum, *A.* 300, 224). Die Dichten der amylalkoholischen Lösungen und das molekulare Brechungsvermögen der beiden Formen sind identisch (Schaum, *B.* 31, 129; *A.* 300, 224). Kryoskopisches Verhalten: Auwers, *Ph. Ch.* 15, 46; 23, 460. 3-Nitro-4-acetamino-toluol löst sich leicht in kalter wäßr. Kalilauge (1:2) und wird davon rasch verseift (Kleemann, *B.* 19, 336). Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammoniumlösung 6.6'-Bis-acetamino-3.3'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216) und Dimethyl-oxbenzimidazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4491) (Bankiewicz, *B.* 22, 1396, 1398). Bei weitergehender Reduktion mit Schwefelammonium entsteht schließlich 3-Amino-4-acetamino-toluol (Syst. No. 1778) (Ba., *B.* 22, 1399). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer schwach essigsaurer Lösung läßt sich 6.6'-Bis-acetamino-3.3'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) erhalten (Ba., *B.* 22, 1397). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man 2.5-Dimethyl-benzimidazol $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3475) (Hobrecker, *B.* 5, 920). Dieselbe Verbindung entsteht beim Behandeln von 3-Nitro-4-acetamino-toluol in Eisessig mit Eisenspänen im Wasserbade; arbeitet man in wäßr. Essigsäure mit überschüssigem Eisen, so bildet sich 3-Amino-4-acetamino-toluol (Boessneck, *B.* 19, 1757).

[Formel: CH_3–C_6H_3 mit N—O und NH—C·CH_3]

3-Nitro-4-chloracetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei 1½-stdg. Stehen von Chloressigsäure-p-toluidid mit Salpetersäure (D: 1,40) (Eckenroth, Donner, *B.* 23, 3288). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge 3-Nitro-4-amino-toluol.

3-Nitro-4-trichloracetamino-toluol $C_9H_7O_3N_2Cl_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol und Trichloracetylchlorid bei 100° (Hübner, Friederici, *A.* 209, 363). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 55° (H., F.). — Wird in alkoh. Lösung durch Zinn und Salzsäure zu 3.4-Diamino-toluol reduziert (H., F.). Liefert beim Lösen in sehr konz. Salpetersäure 3.5-Dinitro-4-trichloracetamino-toluol (S. 1011) (Friederici, *B.* 11, 1975).

3-Nitro-4-[acetylmethylamino]-toluol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-methylamino-toluol mit Essigsäureanhydrid (Niementowski, *B.* 20, 1876). — Platten. F: 64°; Kp_{270}: 250—255°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 1.2.5-Trimethyl-benzimidazol (Syst. No. 3475) und Trimethyl-oxbenzimidazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4491) reduziert. — Das Pikrat ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der bei 210—212° unter Zersetzung schmilzt.

[Formel: CH_3–C_6H_3 mit N—O und N(CH_3)—C·CH_3]

3-Nitro-4-[acetyläthylamino]-toluol $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-äthylamino-toluol mit Essigsäureanhydrid (Niementowski, *B.* 20, 1884). — Flüssig. Kp_{150}: 245—250°. — Wird von Zinkstaub und Essigsäure in 2.5-Dimethyl-1-äthyl-benzimidazol (Syst. No. 3475) umgewandelt.

3-Nitro-4-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-4-amino-toluol mit 7—8 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 200°, neben 3-Nitro-4-acetamino-toluol (Ulffers, Janson, *B.* 27, 100, 101). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 78°.

3-Nitro-4-butyrylamino-toluol $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln aus starkem, farblose aus verd. Alkohol. F: 62° (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 323).

3-Nitro-4-isovalerylamino-toluol $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit Isovalerylchlorid auf 100° (HÜBNER, *A.* **209**, 364). Beim Nitrieren von Isovaleriansäure-p-toluidid (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 324). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89° (H.). — Geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in 5-Methyl-2-isobutyl-benzimidazol (Syst. No. 3478) über (H.).

3-Nitro-4-[δ-methyl-n-caproylamino]-toluol, Isoamylessigsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{20}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe oder farblose Nadeln (je nach dem Wassergehalt des zum Umkrystallisieren verwendeten Alkohols); F: 62° (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 324).

3-Nitro-4-crotonoylamino-toluol, Crotonsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Crotonsäure-p-toluidid in kalte Salpetersäure (D: 1,45) (FICHTER, PREISWERK, *J. pr.* [2] **74**, 319). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure kein Imidazol, sondern 3-Amino-4-crotonoylamino-toluol (Syst. No. 1778) und bei höherer Temperatur daneben 4-Amino-3-crotonylamino-toluol (Syst. No. 1778) und 3.4-Diamino-toluol.

3-Nitro-4-[β.β-dimethyl-acryloylamino]-toluol, β.β-Dimethyl-acrylsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{12}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. Gelbrote Nadeln. F: 131° (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 325). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure β.β-Dimethyl-acrylsäure-[2-amino-4-methyl-anilid] (Syst. No. 1778), aber kein Imidazol (F., R.).

3-Nitro-4-[β-propyl-acryloylamino]-toluol, β-Propyl-acrylsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von β-Propyl-acrylsäure-p-toluidid in konz. Schwefelsäure mit konz. Salpetersäure (D: 1,45) bei 0° (PFISTER, Inaugural-Dissertation [Basel 1903], S. 57; FICHTER, PFISTER, *B.* **37**, 2000). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 87°.

3-Nitro-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben 3.5-Dinitro-4-benzamino-toluol beim Eintragen von Benzoesäure-p-toluidid in sehr kalte rauchende Salpetersäure; beim Krystallisieren des Produktes aus kalihaltigem Alkohol bleibt die Dinitroverbindung gelöst (HÜBNER, *A.* **208**, 311). — Gelbe Nadeln. F: 143°. Leicht löslich in Eisessig und in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Zinn + Salzsäure 3-Amino-4-benzamino-toluol (Syst. No. 1778). Wird durch wäßr. Salzsäure bei 200° oder durch Alkalien in 3-Nitro-4-amino-toluol und Benzoesäure zerlegt.

3-Nitro-4-[2-chlor-benzamino]-toluol $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Eintragen von [2-Chlor-benzoesäure]-p-toluidid in ein Gemisch von 1 Teil rauchender und 3 Teilen konz. Salpetersäure (SCHREIB, *B.* **13**, 466). — Gelblichgrüne Krystalle. F: 139°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit alkoh. Kali entsteht 3-Nitro-4-amino-toluol.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_5N_3Cl = CH_3\cdot C_{13}H_7ONCl(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen des 3-Nitro-4-[2-chlor-benzamino]-toluols mit rauchender Salpetersäure (SCHREIB, *B.* **13**, 466). — Farblose Krystalle. F: 228°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform. Konnte durch Ätzkali nicht gespalten werden.

3-Nitro-4-[2-nitro-benzamino]-toluol $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-benzoylchlorid mit 3-Nitro-4-amino-toluol (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1462, 1467). — Hellgelbe Stäbchen. F: 198°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Aceton, Toluol und Eisessig. Stark lichtempfindlich. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-4-[2-amino-benzamino]-toluol (Syst. No. 1892), 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) und Methyl-[2-amino-phenyl]-oxbenzimidazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4607).

CH₃—C₆H₃<(N(—O)—NH)>C—C₆H₄—NH₂

3-Nitro-4-[3-nitro-benzamino]-toluol $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 3-Nitro-4-benzamino-toluol mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* **210**, 335). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188,5° (HÜ.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig (HÜ.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) (HÜ.; LELLMANN, HAILER, *B.* **26**, 2762). Beim Erhitzen mit Kaliumcarbonatlösung auf 175—200° entsteht 3-Nitro-benzoesäure und 3-Nitro-4-amino-toluol (HÜ.).

3-Nitro-4-[4-nitro-benzamino]-toluol $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von [4-Nitro-benzoesäure]-p-toluidid in eiskalte Salpetersäure

(D: 1,45) (LELLMANN, HAILER, *B.* **26**, 2760). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 171° bis 172°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig. — Wird von salzsaurem $SnCl_2$ zu 5-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) reduziert.

2-Nitro-4.4'-dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin $C_{21}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* In eine Lösung von 3 g Benzoesäure-di-p-tolyl-amid in 40 g Eisessig läßt man unter Abkühlung ein Gemisch von 20 g Salpetersäure (D: 1,53) und dem gleichen Volumen Eisessig eintropfen und fällt nach einiger Zeit mit Wasser (LELLMANN, *B.* **15**, 831). — Strahlig vereinte gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 167°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (L., *B.* **15**, 831). — Wird von Zinn und Salzsäure oder Zinn und Eisessig in 5-Methyl-2-phenyl-1-p-tolyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) übergeführt (L., *B.* **15**, 832).

3-Nitro-4-p-toluylamino-toluol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol und p-Toluylsäurechlorid (HÜBNER, *A.* **210**, 331). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinn und konz. Salzsäure 5-Methyl-2-p-tolyl-benzimidazol (Syst. No. 3487).

3-Nitro-4-cinnamoylamino-toluol $C_{16}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 147° (FICHTER, ROSENBERGER, *J. pr.* [2] **74**, 326).

[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-oxamidsäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben N.N'-Bis-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-oxamid (s. u.) beim Erhitzen von Oxalsäure mit 3-Nitro-4-amino-toluol auf 110—130° (HINSBERG, *B.* **15**, 2691). — Gelbrote Blättchen mit 1 Mol. H_2O (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig 2.3-Dioxo-6-methyl-chinoxalintetrahydrid $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {NH \cdot CO \atop NH \cdot CO} \rangle$ (Syst. No. 3591). — $NaC_9H_7O_5N_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_7O_5N_2)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-oxamidsäure mit Alkohol in Gegenwart von Mineralsäure (HINSBERG, *B.* **15**, 2691). — F: 127—128°. — Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Alkali in 3-Nitro-4-amino-toluol, Oxalsäure und Alkohol.

Oxalsäure-bis-[2-nitro-4-methyl-anilid], N.N'-Bis-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Oxalsäure-di-p-toluidid in rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* **209**, 372). Beim Erhitzen von Oxalsäure mit 3-Nitro-4-amino-toluol auf 110—130°, neben [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-oxamidsäure (HINSBERG, *B.* **15**, 2690). — Gelblicher Niederschlag. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig (HÜ.). — Gibt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Eisessig Anhydrooxalyltoluylendiamin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4027) (HÜ.), mit Zink und Eisessig N.N'-Bis-[2-amino-4-methyl-phenyl]-oxamid (Syst. No. 1778) (HI.).

$CH_3-C_6H_3\langle{N \atop NH}\rangle C \cdot C \langle{N \atop NH}\rangle C_6H_3-CH_3$

Bernsteinsäure-bis-[2(?)-nitro-4-methyl-anilid], N.N'-Bis-[2(?)-nitro-4-methyl-phenyl]-succinamid $C_{18}H_{18}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Bernsteinsäure-di-p-toluidid in ein Gemisch aus 1 Teil Salpetersäure (D: 1,5) und 2 Teilen Salpetersäure (D: 1,4) (HÜBNER, *A.* **209**, 381). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylisocyanat (S. 1005) und absol. Alkohol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 590). — Prismatische gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Ligroin, löslich in siedendem Wasser.

N-Phenyl-N'-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und 3-Nitro-4-amino-toluol (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 323). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 194°.

N.N-Diphenyl-N'-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäure-chlorid (S. 428) und 3-Nitro-4-amino-toluol im geschlossenen Rohr bei 120—125° (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* **20**, 2121). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in heißem Eisessig.

N.N'-Bis-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH]_2CO$. *B.* Man erhitzt 3-Nitro-4-amino-toluol mit Chlorkohlenoxyd in Toluol auf 130° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 661). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 244—245°. Leicht subli-

mierbar. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub N.N'-Bis-[2-amino-4-methyl-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1778).

Einen mit vorstehend aufgeführter Verbindung vielleicht identischen Bis-[nitro-(4-methyl-phenyl)]-harnstoff erhielt PERKIN (*Soc.* **37**, 698), als er N.N'-Di-p-tolyl-guanidin (S. 943) in Alkohol suspendierte, eine der Menge Alkohol gleiche Menge Salpetersäure (D: 1,4) hinzufügte, erwärmte, nach Beendigung der heftigen Reaktion mit Wasser fällte und den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Schwerbenzol umkrystallisierte. — Hellgelbe, bisweilen orangefarbene Nadeln. Schmilzt gegen 233° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Schwerbenzol. — Gibt in alkoh. Lösung bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Bis-[amino-(4-methyl-phenyl)]-harnstoff (Syst. No. 1778).

N.N'-Bis-[2(?)-nitro-4-methyl-phenyl]-guanidin $C_{15}H_{15}O_4N_5$ = $[CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH]_2C:NH$. *B.* Man trägt N.N'-Di-p-tolyl-guanidin allmählich unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in Salpetersäure (D: 1,5) ein, gießt die Lösung in Wasser, filtriert vom Harze ab und fällt das Filtrat mit NH_3; der Niederschlag wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch verd. Salpetersäure das Nitrat gefällt (PERKIN, *Soc.* **37**, 697). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. — $C_{15}H_{15}O_4N_5 + HNO_3$. Blaßstrohgelbe flache Nadeln (aus Alkohol). Mäßig löslich in Alkohol.

2-Nitro-4-methyl-phenylisocyanat, 2-Nitro-4-methyl-phenylcarbonimid $C_8H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CO$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem $COCl_2$ auf 3-Nitro-4-amino-toluol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 590). — Hellgelbe Nadeln. *F*: 57—58°. Löslich in Benzol, Äther und siedendem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin.

2-Nitro-4-methyl-anilinoessigsäure, N-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-glycin $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit Bromessigsäure auf 120—130° (PLÖCHL, *B.* **19**, 9; LEUCKART, HERMANN, *B.* **20**, 26). — Rotbraune prismatische Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 189—190° (P.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und heißer Essigsäure (P.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Oxo-6-methyl-chinoxalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Formel I) (Syst. No. 3567) und (infolge Oxydation durch Luft) 6-Methyl-3-oxo-chinoxalin-dihydrid-(3.4) (Formel II) (Syst. No. 3568) (HINSBERG, *A.* **248**, 72). — $NH_4C_9H_9O_4N_2$. Rote, leicht lösliche Nadeln (L., HE.). —

I. CH_3—[Benzolring]—NH—CO / —NH—CH_2 II. CH_3—[Benzolring]—NH—CO / —N=CH

$Ba(C_9H_9O_4N_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Cochenillerote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (L., HE.). — $Pb(C_9H_9O_4N_2)_2 + {}^1/_2H_2O$. Purpurrote Nadeln. Unlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser (L., HE.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-anilinoessigsäure und Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (LEUCKART, HERMANN, *B.* **20**, 27). — Breite gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

α-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-propionsäure, N-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-alanin $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-4-amino-toluol und 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäure bei 115—120° (HINSBERG, *B.* **25**, 2417). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 148°. Leicht löslich mit intensiv rotgelber Farbe in Alkohol und Äther. — Wird von Zinn + Salzsäure zu 2.6-Dimethyl-3-oxo-chinoxalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3567) reduziert.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol und α-Brom-propionsäure-äthylester bei 125—130° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2771). — Orangefarbene Prismen (aus verd. Alkohol). F: 62°.

Phthalaldehydsäure-[2-nitro-4-methyl-anil] bezw. 3-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-phthalid $C_{15}H_{12}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH \!<\!{}^{O}_{C_6H_4}\!>\! CO$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) und 3-Nitro-4-amino-toluol in absolut-alkoholischer Lösung auf 150° (MANUELLI, MASELLI, *G.* **35** II, 579). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 198°.

N.N'-Bis-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit Äthylenbromid im geschlossenen Rohr auf 120—130° (GATTERMANN, HAGER, *B.* **17**, 779). Durch Nitrieren von N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin (S. 974) in Eisessig mit konz. Salpeter-

säure (MILLS, *Soc.* 77, 1022). — Rote Blättchen (aus $CHCl_3$). F: 195° (G., H.), 195—196° (korr.) (M.). Schwer löslich in Alkohol (G., H.).

3-Nitro-4-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und 3-Nitro-4-amino-toluol in warmem Benzol (LELLMANN, *B.* 16, 595; *A.* 221, 18). Aus Benzolsulfonsäure-p-toluidid (S. 981) bei längerer Einw. von Salpetersäure (D: 1,43) (L.), oder beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 164130; *C.* 1905 II, 1476). — Würfel (aus Alkohol) (L.); gelbe Prismen (aus Alkohol) (Akt.-Ges. f. Anilinf.). F: 99° (L.), 89° (Akt.-Ges. f. Anilinf.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, zerfließlich in Benzol, schwer löslich in Petroläther (L.). Wird von alkoh. Kali nicht zersetzt (L.).

3-Nitro-4-p-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 164130; *C.* 1905 II, 1476; vgl. REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* 35, 1441). — Nadeln. F: 98° (Akt.-Ges. f. Anilinf.), 101° (ULLMANN, GROSS, *B.* 43 [1910], 2698). — Liefert mit konz. Schwefelsäure 3-Nitro-4-amino-toluol (R., CR.).

3-Nitro-4-[p-toluolsulfonyläthylamino]-toluol $C_{16}H_{18}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-[äthyl-p-toluidid] mit verd. Salpetersäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 164130; *C.* 1905 II, 1476). — Gelblichweiße Nadeln. F: 127°.

3-Nitro-4-thionylamino-toluol $C_7H_6O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:SO$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol und Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, *A.* 274, 232). — Gelbrote Krystallmasse. F: 38—39°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

3-Nitro-4-nitramino-toluol, 2-Nitro-4-methyl-phenylnitramin $C_7H_7O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

3-Nitro-4-methylnitramino-toluol, Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von CH_3I und Natriummethylat auf 3-Nitro-4-nitramino-toluol (Syst. No. 2219) in Methylalkohol (PINNOW, *B.* 30, 835). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol) (P.); hellgelbe, glasglänzende Nadeln (BAMBERGER, VOSS, *B.* 30, 1258). F: 106—107° (P.), 105—105,5° (B., V.). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther (P.). — Läßt sich durch konz. Schwefelsäure + Eisessig in 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol umlagern (B., V.).

Phosphorsäure-[x-nitro-anilid]-bis-[x-nitro-4-methyl-anilid] $C_{20}H_{19}O_7N_6P = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH]_2PO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phosphorsäure-anilid-di-p-toluidid, gelöst in Eisessig, mit dem gleichen Volum starker Salpetersäure (MICHAELIS, SCHULZE, *B.* 27, 2576). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Kaum löslich in Äther, leicht in Chloroform.

Phosphorsäure-tris-[x-nitro-4-methyl-anilid] $C_{21}H_{21}O_7N_6P = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH]_3PO$. *B.* Man versetzt die Lösung von Phosphorsäure-tri-p-toluidid in Eisessig mit dem gleichen Vol. konz. Salpetersäure und erwärmt zuletzt gelinde (RUDERT, *B.* 26, 571). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 247°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heißem Eisessig, $CHCl_3$ und Aceton, kaum löslich in Äther.

3-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol, 2-Chlor-3-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol (Syst. No. 1933) mit konz. Salzsäure im Wasserbade, neben 5-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol (BRAND, ZÖLLER, *B.* 40, 3333). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 63°. — Läßt sich durch Diazotierung und Verkochen des Diazoniumsulfats mit Alkohol in 3-Chlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) überführen. — Acetylderivat. Nadeln (aus Wasser). F: 123—124°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NO_2, Cl, NH_2 unten]

5-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol, 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-anilin (von CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 343, 5-Nitro-2-chlor-p-toluidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt trocknes Nitrat des 3-Chlor-4-amino-toluols in 5 Tle. konz. Schwefelsäure bei —12° bis —15° ein (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* 265, 343). Beim Erwärmen von 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol (Syst. No. 1933) mit konz. Salzsäure im Wasserbade, neben 3-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol (BRAND, ZÖLLER, *B.* 40, 3334). — Orangerote Blätter (aus Alkohol). F: 129,5° (CL., D.), 131° (B., Z.). — Läßt sich durch Diazotierung und Verkochen des Diazoniumsulfats mit Alkohol in 5-Chlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) überführen (B., Z.). — Hydrochlorid. Farblose Tafeln. Wird erst durch Kochen mit Wasser zersetzt (CL., D.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NO_2, Cl, NH_2 unten]

5-Chlor-2-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-4-amino-toluol und Essigsäureanhydrid (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* **265**, 344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

5-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol, 6-Chlor 2-nitro-4-methyl-anilin (von CLAUS, DAVIDSEN, *A.* **265**, 344, 6-Nitro-2-chlor-p-toluidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 3-Chlor-4-acetamino-toluol bei 20° in Salpetersäure (D: 1,5) ein und verseift das Acetylderivat mit Schwefelsäure (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* **265**, 344). — Orangegelbe Blätter (aus Alkohol). F: 70,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), Cl (links), NO_2 (rechts), NH_2 (unten)]

5-Chlor-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln und Säulen. F: 196° (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* **265**, 344).

6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol, 5-Chlor-2-nitro-4-methyl-anilin (von CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 354, asymm. o-Nitro-m-chlor-p-toluidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stdg. Stehenlassen von 1 Tl. 2-Chlor-4-acetamino-toluol mit 6 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) und Verseifung des entstandenen Acetylderivats mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 354, 355). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 165°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Liefert durch Austausch von NH_2 gegen CN das Nitril der 5-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 503).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), Cl (links oben), NO_2 (rechts), NH_2 (unten)]

6-Chlor-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel — Krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Blättchen und in Nadeln. F: 113°; leicht löslich in Alkohol (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 355).

5-Brom-2-nitro-4-amino-toluol, 6-Brom-3-nitro-4-methyl-anilin (von CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 367, 5-Nitro-2-brom-p-toluidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 1 Tl. trocknes Nitrat des 3-Brom-4-amino-toluols in 5—7½ Tle. auf 0° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure ein und läßt 3—6 Stdn. stehen (CLAUS, HERBABNY, *A.* **265**, 367; MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **67**, 948). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 121° (CLAUS, H.). — Liefert durch Austausch von NH_2 gegen CN das Nitril der 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 505) (CLAUS, H.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), NO_2 (rechts oben), Br (links unten), NH_2 (unten)]

5-Brom-2-nitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrobromid des 5-Brom-2-nitro-4-amino-toluols mit Methylalkohol bei 140° bis 150° (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **67**, 949). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 38°.

5-Brom-3-nitro-4-amino-toluol, 6-Brom-2-nitro-4-methyl-anilin (von WROBLEWSKI, *A.* **192**, 208, 209, m-Brom-m-nitro-p-toluidin, von SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1249, 3-Brom-5-nitro-p-toluidin genannt) $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von 3-Brom-4-acetamino-toluol mit rauchender Salpetersäure und Destillieren des entstandenen Acetylderivates mit Natronlauge (WROBLEWSKI, *A.* **192**, 202). Bei der Einw. von Brom auf 3-Nitro-4-amino-toluol in Wasser (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 968). — Orangerote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 64,5° (WR.). — Liefert bei der Entamidierung 5-Brom-3-nitro-toluol (WR.; N., WI.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), Br (links), NO_2 (rechts), NH_2 (unten)]

5-Brom-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-4-acetamino-toluol durch rauchende Salpetersäure (WROBLEWSKI, *A.* **192**, 202). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5-Brom-3-nitro-4-amino-toluol in Eisessig in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (SMITH, ORTON, *Soc.* **93**, 1249). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 210,5° (WR.).

5-Brom-3-nitro-4-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{11}O_4N_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g 5-Brom-3-nitro-4-amino-toluol mit 20 g Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° (ULFFERS, JANSON, *B.* **27**, 100). — Hellgrünlichgelbe Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 79°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroin.

3.5-Dibrom-2-nitro-4-amino-toluol, 2.6-Dibrom-3-nitro-4-methyl-anilin (von BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219, 3.5-Dibrom-2-nitro-p-toluidin genannt) $C_7H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol und Brom in Eisessig (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219). — Gelbe Krystalle. F: 82°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), NO_2 (rechts oben), Br (links), Br (rechts unten), NH_2 (unten)]

3.5-Dibrom-2-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_8O_3N_2Br_2 = CH_3\cdot C_6HBr_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-acetamino-toluol durch rauchende Salpetersäure (KUNCKELL, *B.* **41**, 4112). Durch Acetylierung von 3,5-Dibrom-2-nitro-4-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 238° (K.; B.). — Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure gibt 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-acetamino-toluol (S. 1012) (B.).

5-Jod-3(?)-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von 3-Jod-4-acetamino-toluol in Salpetersäure (D: 1,5) unter Eiskühlung (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 449). — Prismen (aus Alkohol). F: 202—203°. Schwer löslich in kaltem verd. Alkali.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), I (links), NO_2 (?) (rechts), $NH\cdot CO\cdot CH_3$ (unten)]

2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol, durch Nitrieren von 2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol (S. 1000) mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig und Abspaltung der Nitrosogruppe aus dem entstandenen Produkt durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Salzsäure in alkoh. Lösung (PINNOW, *B.* **30**, 839). — *Darst.* Man nitriert 1 Tl. Dimethyl-p-toluidin, gelöst in 10 Tln. konz. Schwefelsäure, bei 0° bis —5° mit Salpetersäure (D: 1,4), die mit dem doppelten Volumen konz. Schwefelsäure verdünnt wurde, gießt in Wasser und führt das Produkt durch weitere Behandlung mit Salpetersäure in Gegenwart von etwas Natriumnitrit, bei 15—20°, in Dinitro-methylnitramino-toluole über, spaltet aus letzteren durch Kochen mit Phenol und Schwefelsäure in amylalkoholischer Lösung die am Stickstoff gebundene NO_2-Gruppe ab und trennt das erhaltene Gemisch von 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol und 2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton und Chloroform (P., *J. pr.* [2] **62**, 507). — Orangefarbene längliche Blätter von bläulichem Oberflächenschimmer (aus Chloroform). F: 158,5—159,5°; sehr leicht löslich in heißem Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester, mäßig in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, in Äther und heißem Ligroin, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin (P., *B.* **30**, 839). — Liefert mit alkoholischem Schwefelammonium in schlechter Ausbeute ein Nitro-amino-methylamino-toluol (Syst. No. 1778), mit Zinn und Salzsäure 2.3-Diamino-4-methylamino-toluol (Syst. No. 1800) (P., *J. pr.* [2] **62**, 516, 517). Geht beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,52) in 2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol (S. 1013) über (P., *B.* **30**, 840).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), NO_2, NO_2 (rechts), $NH\cdot CH_3$ (unten)]

2.3-Dinitro-4-[acetylmethylamino]-toluol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol durch siedendes Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure (PINNOW, *J. pr.* [2] **62**, 520). — Hellgelbe Nadeln. F: 90,5°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in anderen organischen Mitteln.

2.3-Dinitro-4-[benzoylmethylamino]-toluol $C_{15}H_{13}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol mit Benzoylchlorid und geschmolzener Soda (PINNOW, *J. pr.* [2] **62**, 519). — Sechsseitige Säulen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 110,5°.

2.3-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[2.3-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung von 2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol mit einer Lösung von $NaNO_2$ in wenig Wasser (PINNOW, *B.* **30**, 840). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128—128,5°.

2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol und 2.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol beim Behandeln von 2-Nitro-4-dimethylamino-toluol in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (PINNOW, *B.* **28**, 3039, 3041; vgl. P., *B.* **30**, 840). Neben 2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol durch Nitrieren von 2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig und Abspaltung der Nitrosogruppe aus dem entstandenen Produkt durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Salzsäure in alkoh. Lösung (P., *B.* **30**, 839, 840). Bei der Oxydation von 2.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol mit Chromsäure in Eisessig (P., *B.* **30**, 840). — *Darst.* s. im Artikel 2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol. — Feuerrote Prismen mit grünlichem Reflex (aus Aceton). F: 184,5—185,5° (P., *B.* **30**, 840). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und heißem Aceton, schwer in Äther und Ligroin (P., *B.* **28**, 3041). — Wird durch alkoh. Schwefelammonium zu 5-Nitro-2-amino-4-methylamino-toluol (Syst. No. 1778) reduziert (P., *J. pr.* [2] **62**, 508). Wird beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,52) bereits in der Kälte in 2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol übergeführt

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), NO_2 (rechts), O_2N (links), $NH\cdot CH_3$ (unten)]

(P., *B.* **30**, 840). Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure bei niederer Temperatur entsteht 2.5-Diamino-4-methylamino-toluol [als Triacetylderivat (Syst. No. 1800) isoliert]; bei heftiger Reduktion tritt ein Amino-methylamino-kresol auf, das als Diacetylderivat $C_{12}H_{18}O_3N_2$ (Syst. No. 1855) isoliert wurde (P., *J. pr.* [2] **62**, 512).

2.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man nitriert 1 Tl. Dimethyl-p-toluidin in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch von 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,42) und 3 Tln. konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, ohne zu kühlen (Morgan, Clayton, *Soc.* **87**, 947; vgl. M., C., *Soc.* **97** [1910], 2646). Entsteht neben 2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol und 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol (S. 1008) bei der Behandlung der salzsauren Lösung von 2-Nitro-4-dimethylamino-toluol mit $NaNO_2$ (Pinnow, *B.* **28**, 3039, 3041). — Rote goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 103,5—104° (P.), 103° (M., C.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester, heißem Alkohol und heißem Ligroin, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Ligroin (P., *B.* **26**, 3041). — Liefert mit Chromsäure in Eisessig 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol (P., *B.* **30**, 840).

2.5-Dinitro-4-[acetylmethylamino]-toluol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol durch siedendes Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (Pinnow, *J. pr.* [2] **62**, 516). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol und Essigester, schwer in Äther und Ligroin.

2.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[2.5-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol in essigsaurer Lösung und Natriumnitrit (Pinnow, *B.* **30**, 840). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°.

2.6-Dinitro-4-amino-toluol, 3.5-Dinitro-4-methyl-anilin (von Beilstein, *B.* **13**, 243, symm. Dinitrotoluidin, von Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 26, 2.6-Dinitro-4-toluidin genannt) $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-toluol beim Übergießen mit alkoh. Schwefelammonium (Tiemann, *B.* **3**, 218). Beim Versetzen der alkoh. Suspension von 2.4.6-Trinitro-toluol mit wäßr. Ammoniumhydrosulfid (Beilstein, *B.* **13**, 243). Durch Einleiten von H_2S in die mit sehr geringen Mengen Ammoniak versetzte alkoholische Suspension von 2.4.6-Trinitro-toluol; man kocht das entstandene Gemisch von 2.6-Dinitro-4-amino-toluol und 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol mit KI und konz. Salzsäure (Cohen, Dakin, *Soc.* **81**, 27; C., Mc Candlish, *Soc.* **87**, 1265). — *Darst.* Man verreibt 50 g 2.4.6-Trinitro-toluol mit 100 ccm 95%igem Alkohol und fügt langsam unter Rühren und Kühlen 60—70 ccm einer NH_4SH-Lösung hinzu, welche durch Sättigen von 20%igem Ammoniak mit H_2S gewonnen ist; nach beendigter Reduktion dampft man im Wasserbade zur Trockne ein, extrahiert die Masse mit siedender Salzsäure (D: 1,055), fällt aus der sauren Lösung das 2.6-Dinitro-4-amino-toluol mit Ammoniak und krystallisiert es aus 40%iger Essigsäure, unter Zusatz von Tierkohle, um (Holleman, Boeseken, *R.* **16**, 426). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Essigsäure). F: 166,5—168° (Bei.), 168° (T.), 168—169° (C., D.), 171° (H., Boe.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (von 50%), Chloroform, Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser und CS_2 (Bei.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch ein amorphes, in Wasser unlösliches Produkt (Bei.). Liefert durch Diazotierung und Behandlung des Diazoniumsulfats mit siedendem Alkohol 2.6-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 341) (H., Boe.; vgl. Staedel, *A.* **217**, 205).

CH_3 / O_2N— —NO_2 / NH_2

3.5-Dinitro-4-amino-toluol, 2.6-Dinitro-4-methyl-anilin (von Beilstein, *B.* **13**, 243, vic. m-Dinitro-p-toluidin, von Jackson, Ittner, *Am.* **19**, 5, Di-m-nitro-p-toluidin genannt) $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 415) und alkoh. Ammoniak bei 12—14-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher beim Erhitzen auf 80—100° (Staedel, *A.* **217**, 186). Durch Eintragen von 1 Teil Acet-p-toluidid in 4 Teile Salpetersäure (49° Bé) unter Kühlung (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **158**, 341) bei höchstens 5° (Niementowski, *B.* **19**, 717) und Zerlegen des gebildeten Acetylderivates durch Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,44) (Jackson, Ittner, *Am.* **19**, 6). Durch Eintragen von Benz-p-toluidid in kalt gehaltene Salpetersäure (D: 1,5) und Verseifung des entstandenen Benzoylderivats durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° (Hübner, *A.* **208**, 312; **222**, 73, 74). Bei der Oxydation von 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol durch CrO_3 in Eisessig, neben 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol und anderen Produkten (Pinnow, *J. pr.* [2] **63**, 358). Durch Umlagerung von 3-Nitro-4-nitramino-toluol (Syst. No. 2219) beim Einleiten von HCl in

CH_3 / O_2N— —NO_2 / NH_2

die äther. Lösung (BAMBERGER, VOSS, *B.* **30**, 1257; HOFF, *A.* **311**, 112). — Gelbe Nadeln (aus CS_2). F: 166° (BEI., K.), 168° (HÜ., *A.* **222**, 74), 167—167,5° (HOFF), 167,5—168,5° (P.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Benzol; 100 Teile CS_2 lösen bei 18° 0,32 Teile (BEI., K.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (Chrysanissäure) (Syst. No. 1905) (FRIEDERICI, *B.* **11**, 1977). Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (Bd. VI, S. 414) (WAGNER, *B.* **7**, 536). Liefert bei der Entamidierung 3.5-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 341) (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2984; ST., *A.* **217**, 190; HÜ., *A.* **222**, 74). Gibt mit alkoh. Kalilauge keine Rotfärbung; die mit Zink und Salzsäure reduzierte Lösung gibt mit Phenanthrenchinon keine Eurhodinreaktion (HOFF). Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 87618; *Frdl.* **4**, 721.

3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol $C_8H_9O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Teil Methyl-p-toluidin in 15 Teilen Eisessig mit rauchender Salpetersäure (THOMSEN, *B.* **10**, 1584). Durch 6-stdg. Einw. von nitrosen Dämpfen (aus Salpetersäure + As_2O_3) auf Methyl-p-toluidin und Kochen des entstandenen 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluols mit rauchender Salzsäure (STOERMER, HOFFMANN, *B.* **31**, 2535). Durch Eintragen von Dimethyl-p-toluidin in Salpetersäure (D: 1,48) (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 404) oder einer Lösung von 5 ccm Dimethyl-p-toluidin in 5—15 ccm Eisessig in 50 ccm Salpetersäure (D: 1,48) (v. R., *B.* **29**, 1015) unter Wasserkühlung und Kochen der Flüssigkeit entsteht 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol, das beim Kochen mit wenig Phenol in 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol übergeführt wird (v. R., *B.* **29**, 1015). Beim Eintragen von 1 Teil 3-Nitro-4-methylamino-toluol in 5 Teile Salpetersäure (D: 1,45) unterhalb 30° (GATTERMANN, *B.* **18**, 1487). Neben anderen Produkten bei raschem Eintragen von Chromsäure in 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol in eisessigsaurer Lösung (PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 358). Bei der Umlagerung des 3-Nitro-4-methylnitramino-toluols (S. 1006) durch Mineralsäuren (BAMBERGER, VOSS, *B.* **30**, 1258). — *Darst.* Man trägt allmählich Dimethyl-p-toluidin in 55%ige Salpetersäure, der etwas Natriumnitrit beigemischt ist, ein und zerlegt das entstandene Gemisch von 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol und 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol durch Kochen mit Phenol und Schwefelsäure in Amylalkohol (PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 359). — Hellrote Nadeln (aus schwachem Alkohol). F: 129° (TH.), 129—130° (PI.). — Liefert mit Ammoniak und H_2S in Alkohol 5-Nitro-3-amino-4-methylamino-toluol (Syst. No. 1778) (PI.).

3.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 30%iger Salpetersäure auf in verd. Schwefelsäure gelöstes Dimethyl-p-toluidin (PINNOW, MATCOVICH, *B.* **31**, 2518). — Feuerrote Nadeln (aus Ligroin), vierkantige Prismen (aus Eisessig). F: 95°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich (P., M.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig neben 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol wechselnde Mengen von 3.5-Dinitro-4-amino-toluol, 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol und 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol (P., *J. pr.* [2] **63**, 358). Bei der Einw. rauchender Salpetersäure entsteht 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol (P., M.).

3.5-Dinitro-4-äthylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 3-Nitro-4-äthylamino-toluol in 5 Tle. Salpetersäure (D: 1,45) bei höchstens 30° (GATTERMANN, *B.* **18**, 1485). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—126,5°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol.

3.5-Dinitro-4-anilino-toluol, 2.6-Dinitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen des p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-esters (Bd. XI, S. 101) in Benzol mit Anilin (ULLMANN, NADAI, *B.* **41**, 1877). Aus 4-Brom-3.5-dinitro-toluol (Bd. V, S. 346) und überschüssigem Anilin (JACKSON, ITTNER, *B.* **26**, 3063; *Am.* **19**, 10). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 169° (J., I.), 174° (U., N.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, in Benzol und in Eisessig, unlöslich in Ligroin (J., I., *Am.* **19**, 10). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot, in alkoh. Kalilauge grün (U., N.). Gibt mit Natriumäthylat eine sehr unbeständige grüne Färbung (J., I., *Am.* **19**, 201, 205).

3.5-Dinitro-4-tribromanilino-toluol (?), x'.x'.x'-Tribrom-2.6-dinitro-4-methyl-diphenylamin (?) $C_{13}H_8O_4N_3Br_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_2Br_3(?)$. *B.* Beim Eintragen von 3.5-Dinitro-4-anilino-toluol in Brom (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 29). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 238°; fast unlöslich in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Äther und Eisessig, ziemlich in Benzol (J., I., *Am.* **19**, 29). Gibt mit Natriumäthylatlösung eine unbeständige Purpurfärbung (J., I., *Am.* **19**, 201, 206).

3.5-Dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Acet-p-toluidid in Salpetersäure (49° Bé) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **158**, 341), bei höchstens 5° (NIEMENTOWSKI, *B.* **19**, 717). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol).

F: 190,5° (B., K.), 195° (FRIEDERICI, *B.* 11, 1976). — Liefert beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure erst Amino-dimethyl-oxbenzimidazol (Formel I) (Syst. No. 4607) und dann 7-Amino-

I. CH_3–$C_6H_2(NH_2)$<$^{N}_{NH}$>$C(\cdot CH_3)$<O (mit NH_2)   II. CH_3–$C_6H_2(NO_2)$<$^{N}_{NH}$>$C(\cdot CH_3)$<O (mit NO_2)

2.5-dimethyl-benzimidazol (Syst. No. 3715) (N., *B.* 16, 717, 719; vgl. BANKIEWICZ, *B.* 21, 2406). Bei der Reduktion mit etwas überschüssigem alkoholischem Schwefelammonium entsteht 7-Nitro-2.5-dimethyl-benzimidazol (Syst. No. 3475); reduziert man mit einer zur vollständigen Reduktion ungenügenden Menge alkoh. Schwefelammonium, so erhält man neben anderen Produkten Nitro-dimethyl-oxbenzimidazol (Formel II) (Syst. No. 4491) (BA., *B.* 21, 2402, 2404).

3.5-Dinitro-4-trichloracetamino-toluol $C_9H_6O_5N_3Cl_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Beim Lösen von 3-Nitro-4-trichloracetamino-toluol in sehr konz. Salpetersäure (FRIEDERICI, *B.* 11, 1975). — Prismen (aus Alkohol). F: 141—142°. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali 3.5-Dinitro-4-amino-toluol.

3.5-Dinitro-4-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{11}O_6N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-toluol bei 10-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200° (ÜLFFERS, JANSON, *B.* 27, 95, 101). — Citronengelbe dicke Tafeln (aus Ligroin + Benzol). F: 129,5°.

3.5-Dinitro-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benz-p-toluidid in kalte Salpetersäure (D: 1,5) (HÜBNER, *A.* 222, 73; vgl. *A.* 208, 312). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig und in verdünnter kochender Sodalösung, und noch leichter in alkalihaltigem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkoh. Alkalien 3.5-Dinitro-4-amino-toluol.

Oxalsäure-bis-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid], N.N'-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{12}O_{10}N_6 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g Oxalsäure-di-p-toluidid mit 50 ccm rauchender Salpetersäure (MIXTER, KLEEBERG, *Am.* 11, 239; PERKIN, *Soc.* 61, 465). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Bräunt sich bei 270°, schmilzt aber noch nicht bei dieser Temperatur (P., *Soc.* 61, 465). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißem Nitrobenzol (M., K.). — Beim Erwärmen mit einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,5) und 7,5 Vol. konz. Schwefelsäure entsteht 3.5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 413) (PERKIN, *Soc.* 63, 1068). Beim Erhitzen mit verd. Kalilauge (M., K.) oder mit konz. Schwefelsäure auf 170° (P., *Soc.* 61, 465) erfolgt Verseifung zu 3.5-Dinitro-4-amino-toluol.

Bernsteinsäure-bis-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid], N.N'-Bis-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-succinamid $C_{18}H_{16}O_{10}N_6 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Bernsteinsäure-di-p-toluidid in Salpetersäure (D: 1,5) (HÜBNER, *A.* 209, 380). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$.

3.5-Dinitro-4-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{11}O_6N_3S = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-p-toluidid beim Eintragen in kaltgehaltene Salpetersäure (D: 1,47) (LELLMANN, *B.* 16, 596), beim Lösen in konz. Salpetersäure bei 80° oder Kochen mit verd. Salpetersäure (D: 1,1) (RABAUT, *Bl.* [3] 15, 1035). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 178° (L.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Alkohol (L.). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in keilförmigen Krystallen, die an der Luft allmählich das Benzol verlieren (L.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr wird 3.5-Dinitro-4-amino-toluol abgespalten (L.; R.).

3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Einw. von nitrosen Dämpfen (aus $HNO_3 + As_2O_3$) auf Methyl-p-toluidin (STOERMER, HOFFMANN, *B.* 31, 2535). Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung von Methyl-p-tolyl-nitrosamin (S. 983) mit HNO_3 (D: 1,4) unter Kühlung (PINNOW, *B.* 26, 3044). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung von 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol in 40%iger Salpetersäure (PINNOW, *B.* 26, 3044). Aus 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoh. Lösung oder durch Einw. von Äthylnitrit (GATTERMANN, *B.* 16, 1488) oder durch Eintragen von Natriumnitrit in die salpetersaure Lösung (VAN ROMBURGH, *B.* 29, 1016). Bei der Oxydation von 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol durch Chromsäure in Eisessig neben 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol und anderen Produkten (P., *J. pr.* [2] 63, 358). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (G.; P., *J. pr.* [2] 63, 359). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,48) 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol (v. R.). Wird beim Kochen mit Phenol (v. R.) oder mit rauchender Salzsäure (ST., H., *B.* 31, 2527, 2535) in 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol übergeführt.

3.5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-toluol, Äthyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{10}O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-4-äthylamino-toluol mit Äthylnitrit (GATTERMANN, *B.* **16**, 1485). — Säulen (aus Alkohol). F: 77—78°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol.

3.5-Dinitro-4-phenylnitrosamino-toluol, N-Nitroso-2.6-dinitro-4-methyl-diphenylamin, Phenyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_{13}H_{10}O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-anilino-toluol und Natriumnitrit bei Gegenwart von Salzsäure und Benzol (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 11). — Tafeln (aus Chloroform). F: 123° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, CS_2 und Aceton, leicht in Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

3.5-Dinitro-4-nitramino-toluol, 2.6-Dinitro-4-methyl-phenylnitramin $C_7H_6O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol, Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Dimethyl-p-toluidin in Salpetersäure (D: 1,48) (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 404) oder durch Eintragen einer Lösung von 5 ccm Dimethyl-p-toluidin in 5 ccm Eisessig in 50 ccm Salpetersäure (D: 1,48) (v. R., *B.* **29**, 1015; vgl. auch PINNOW, *B.* **30**, 842) unter Wasserkühlung und nachträgliches Kochen der Flüssigkeit. Bei 1—2-stdg. Kochen von N-Methyl-[acet-p-toluidid] mit $10^0/_0$iger Salpetersäure (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2269). Beim Eintragen von 3-Nitro-4-methylamino-toluol in Salpetersäure (D: 1,52) (GATTERMANN, *B.* **16**, 1488). Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol (GA., *B.* **16**, 1488; PINNOW, MATCOVICH, *B.* **31**, 2518). Neben 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol und anderen Produkten bei der Oxydation von 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol mit CrO_3 in Eisessig (PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 358). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), F: 138—139° (v. R., *R.* **3**, 405). Leicht löslich in Benzol, Aceton, und Essigsäure, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in CS_2 und Petroläther (v. R., *R.* **3**, 405). — Gibt mit Zinn + Salzsäure 3.5-Diamino-4-methylamino-toluol (Syst. No. 1800) (v. R., *R.* **3**, 407). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit $4^0/_0$iger Natronlauge in Methylamin und 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (Bd. VI, S. 414) (v. R., *R.* **3**, 407). Beim Kochen mit Phenol entsteht 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol (v. R., *B.* **29**, 1015).

3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-toluol, Äthyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_9H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von Diäthyl-p-toluidin in Salpetersäure (D: 1,48—1,52) und Kochen der erhaltenen Lösung, bis sie hellgelb wird (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 409; GATTERMANN, *B.* **16**, 1486). Beim Kochen von N-Äthyl-[acet-p-toluidid] mit $10^0/_0$iger Salpetersäure (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2271). Bei der Nitrierung von 3.5-Dinitro-4-äthylamino-toluol (G., *B.* **16**, 1486). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (v. R.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (G.). — Wird mit Zinn und Salzsäure zu 3.5-Diamino-4-äthylamino-toluol (Syst. No. 1800) reduziert (v. R.). Liefert beim Kochen mit $4^0/_0$iger Natronlauge 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (Bd. VI, S. 414) und Äthylamin (v. R.).

2.x-Dinitro-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 2-Nitro-4-benzamino-toluol in kalte rauchende Salpetersäure (CUNERTH, *A.* **172**, 229). — Flache rhombische Säulen. F: 203°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-amino-toluol, 2.6-Dibrom-3.5-dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_5O_4N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-acetamino-toluol durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

CH_3 / O_2N—, —NO_2 / Br—, —Br / NH_2

3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_7O_5N_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-acetamino-toluol durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (KUNCKELL, *B.* **41**, 4112). Aus 3.5-Dibrom-2-nitro-4-acetamino-toluol durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) + Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1219). — Weißgelbe Nadeln (aus Alkohol) (K.), farblose Krystalle (B.). F: 275° (B.), 265—267° (K.). — Spaltet beim Kochen mit Anilin ein Bromatom ab (K.).

2.3.5-Trinitro-4-methylamino-toluol $C_8H_8O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. gelinden Sieden einer mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzten Lösung von 2 g 2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol (S. 1013) und 2 g Phenol in 15 ccm Amylalkohol (PINNOW, *B.* **30**, 838). Bei 6-stdg. Kochen einer Lösung von 20 g 2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol in 13 g Phenol und 80 ccm Amylalkohol mit einem Gemisch von 3 ccm konz. Schwefelsäure und 6 ccm Amylalkohol (SOMMER, *J. pr.* [2] **67**, 534). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 129,5—130° (P.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Äther, schwer in heißem Ligroin (P.).

CH_3 / —NO_2 / O_2N—, —NO_2 / $NH \cdot CH_3$

2.3.5-Trinitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[2.3.6-trinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_7O_7N_5 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-methylamino-toluol beim Versetzen der warmen eisessigsauren Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit (Pinnow, *B.* **30**, 839) oder beim Sättigen der Suspension in konz. Salpetersäure mit Salpetrigsäure-Dämpfen (Sommer, *J. pr.* [2] **67**, 564). — Hellgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 108—109° (P.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, heißem Benzol, heißem Alkohol und heißem Äther, unlöslich in kaltem Ligroin (P.). Recht beständig (S., *J. pr.* [2] **37**, 561 Anm.). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_6$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947) (S., *J. pr.* [2] **67**, 532).

2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol, Methyl-[2.3.6-trinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_7O_8N_5 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol oder 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol in Salpetersäure (D: 1,52) oder von 5 g 2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol in 50 ccm Salpetersäure (D: 1,52) und 5 Minuten langes Erwärmen des Gemisches auf 100° (Pinnow, *B.* **30**, 837, 840). — *Darst.* Man trägt 35 g Salpetersäure (D: 1,4), die mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure versetzt ist, unter Rühren bei höchstens 0° in eine Lösung von 33 g Dimethyl-p-toluidin in 180 ccm konz. Schwefelsäure ein, gießt das Produkt in Eiswasser, wobei man die Temperatur unterhalb 20° hält, und versetzt allmählich mit 100 ccm Salpetersäure (D: 1,4) und einigen Krystallen $NaNO_2$, die man nach Zusatz von $^1/_4$ der Säure zufügt; nach 2—3-tägigem Stehen oder rascher bei kräftigem Rühren scheidet sich ein Gemisch von 2.3- und 2.5-Dinitro-4-methylamino-toluol aus, das in das doppelte Gewicht Salpetersäure (D: 1,5) eingetragen wird; man erhält in gelindem Sieden, solange sich noch braune Dämpfe entwickeln, und krystallisiert das nach dem Erkalten ausgeschiedene Nitramin aus Eisessig um (Sommer, *J. pr.* [2] **67**, 520). — Fast weiße Krystalle (aus Eisessig). F: 156,5—157° (P.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther und Ligroin (P.). — Durch Einw. von wäßr. Ammoniak bei 100° unter Druck auf 2.3.5-Trinitro-4-methylnitramino-toluol in Alkohol entsteht 3.5-Dinitro-2-amino-4-methylnitramino-toluol (Syst. No. 1778) (S.). Bei der Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin bildet sich eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_6$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947) (S.).

2.3.3(?).2'.3'.6'(?)-Hexanitro-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_9O_{12}N_7 = [CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3]_2NH$. *B.* Beim Eintragen von p.p-Ditolylamin oder N-Nitroso-p.p-ditolylamin in kalte rauchende Salpetersäure (Lehne, *B.* **13**, 1545). — Gelbe Krystalle. F: 258°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich, frisch gefällt, in Kalilauge.

4. *Toluidin-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von o-, m- oder p-Toluidin abzuleiten sind.*

4.5.6-Trichlor-2 oder 3-amino-toluol, 3.4.5-Trichlor-2-methyl- oder 4.5.6-Trichlor-3-methyl-anilin $C_7H_6NCl_3 = CH_3 \cdot C_6HCl_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4.5.6-Trichlor-2 oder 3-nitro-toluol (Bd. V, S. 333) mit salzsaurem Zinnchlorür (Seelig, *A.* **237**, 142). — Nadeln. F: 105°.

5.6-Dibrom-2-amino- oder 2.3-Dibrom-4-amino-toluol, 3.4-Dibrom-2-methyl- oder 2.3-Dibrom-4-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-toluol (Bd. V, S. 307) durch folgeweise Nitrierung und Reduktion (Nevile, Winther, *B.* **13**, 966; **14**, 419). — F: 52—53°.

2.x.x-Tribrom-x-amino-toluol, x.x.x-Tribrom-x-methyl-anilin, Tribromtoluidin $C_7H_6NBr_3$. *B.* Beim Versetzen von 6-Brom-x-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) in wäßr. Suspension mit Brom (Schäfer, *A.* **174**, 362). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

4.x.x-Tribrom-x-amino-toluol, x.x.x-Tribrom-x-methyl-anilin, Tribromtoluidin $C_7H_6NBr_3$. *B.* Aus 4-Brom-x-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1923) in wäßr. Suspension mit Brom (Schäfer, *A.* **174**, 366). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 72°.

5. ***1^1-Amino-1-methyl-benzol, ω-Amino-toluol, Benzylamin*** $C_7H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylchlorid und alkoh. Ammoniak beim mehrtägigen Stehen, neben Di- und Tribenzylamin (Cannizzaro, *Bl.* [2] **2**, 126; *A.* **134**, 128; *A. Spl.* **4**, 24; Mason, *Soc.* **63**, 1313; Dhommée, *C. r.* **133**, 636), oder auch bei 100° im geschlossenen Rohr (Limpricht, *A.* **144**, 305). Man versetzt 20 g Phenol mit 3 g Wasser, sättigt mit Ammoniakgas und erhitzt 18 Stdn. mit 4 g Benzylchlorid auf 100° (Seelig, *B.* **23**, 2971). Benzylamin entsteht aus der Verbindung von Hexamethylentetramin mit Benzylchlorid (Bd. I, S. 588) beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (Delépine, *C. r.* **124**, 292; *Bl.* [3] 17, 294). Man erhitzt Benzylchlorid mit Acetamid und verseift das entstandene Essigsäure-benzylamid (S. 1044)

mit alkoh. Kali (RUDOLPH, *B.* **12**, 1297). Man erhitzt Benzylchlorid mit Phthalimidkalium auf 170—180° und verseift das entstandene N-Benzyl-phthalimid (Syst. No. 3210) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 200° (GABRIEL, *B.* **20**, 2227). Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Silbercyanat erhält man Benzylisocyanat (S. 1059), neben Tribenzylisocyanurat (Syst. No. 3889); beide Verbindungen geben beim Destillieren mit Alkali Benzylamin (LETTS, B. **5**, 91; STRAKOSCH, B. **5**, 692; vgl. CANNIZZARO, *Bl.* [2] **2**, 126; *A.* **134**, 128; LADENBURG, STRUVE, B. **10**, 46). Benzylamin bildet sich bei der Reduktion von Phenylnitromethan (Bd. V, S. 325) mit Zinn und Salzsäure in der Siedehitze (GABRIEL, B. **18**, 1254; KONOWALOW, B. **28**, 1861). Durch elektrolytische Reduktion von Phenylnitromethan unter Anwendung von Zinnkathoden oder bei Anwesenheit eines Zinnsalzes (BÖHRINGER & Söhne, D. R. P. 116942; *C.* **1901** I, 150). Entsteht in kleiner Menge neben Dibenzylamin, Tribenzylamin und anderen Produkten beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (LEUCKART, BACH, B. **19**, 2128). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit feingepulvertem Glycin auf 130° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge (CURTIUS, LEDERER, *B.* **19**, 2463; vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 1528; *A.* **307**, 92, 96). Benzylamin entsteht neben Toluol bei der Reduktion von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) in absol. Alkohol mit Natrium (O. FISCHER, B. **19**, 748), sowie neben Dibenzylamin und etwas Toluol bei der Reduktion von Hydrobenzamid in absolut-alkoholischer Lösung mit 3%igem Natriumamalgam in der Wärme (O. FI., *A.* **241**, 329). Bei der elektrolytischen Reduktion von Hydrobenzamid in ätherhaltiger 75%iger Schwefelsäure bei 4° (KNUDSEN, D. R. P. 143197; *Frdl.* **7**, 26; *C.* **1903** II, 271; *B.* **42**, 4002). Bei der Reduktion von Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium, neben Dibenzylamin, Benzaldehyd und NH_3 (PAAL, GERUM, B. **42**, 1559). Aus rohem, trocknem Benzaldoxim in absolut-alkoholischer Lösung durch Natrium in der Siedehitze (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 316). Man reduziert Benzaldoxim in alkoh. Lösung mit $2^1/_2$%igem Natriumamalgam und hält die Lösung durch Zusatz von Eisessig ständig sauer (GOLDSCHMIDT, *B.* **19**, 3232). Entsteht neben Dibenzylamin, bei der Reduktion von Benzaldoxim in siedender alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig (FRANZEN, B. **36**, 1416). Durch elektrolytische Reduktion von Benzaldoxim in salzsaurer Lösung bezw. Suspension (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 175071; *C.* **1906** II, 1540) oder in schwefelsaurer Lösung bei 10—12° (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1514; BOE. & Söhne, D. R. P. 141346; *C.* **1903** I, 1163). Bei der Reduktion von Benzaldehyd-phenylhydrazon (Syst. No. 1958) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig bei 30—40° (TAFEL, *B.* **19**, 1928). Durch elektrolytische Reduktion von Benzaldehyd-phenylhydrazon in Schwefelsäure-Essigsäure, neben Anilin und Benzylanilin (TAFEL, PFEFF., *B.* **35**, 1513). Benzylamin entsteht in geringer Menge bei der elektrolytischen Reduktion von Benzamid (Bd. IX, S. 195) in schwefelsaurer Lösung, neben Benzaldehyd und Benzylalkohol (?) (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 71). Bei der Reduktion von Thiobenzamid mit Zink und Salzsäure (A. W. HOFMANN, B. **1**, 102), neben geringen Mengen Benzonitril, Stilben und Dibenzyl (BAMBERGER, LODTER, B. **21**, 51, 53, 55). Aus Benzonitril in wäßr. Alkohol mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium, neben Dibenzylamin und etwas Benzaldehyd (PAAL, GERUM, B. **42**, 1554). Etwa gleiche Teile Benzylamin und Dibenzylamin entstehen beim Tröpfeln von Benzonitril auf Nickel, das im Wasserstoffstrom auf 250° erhitzt wird (FREBAULT, *C. r.* **140**, 1036). Benzylamin entsteht neben anderen Produkten auch beim Zufügen einer siedend heißen absolut-alkoholischen Lösung von Benzonitril zu zerschnittenem Natrium (BAM., LOD., *B.* **20**, 1709). Benzylamin wird auch beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Benzonitril mit Zink und Salzsäure gebildet (MENDIUS, *A.* **121**, 144), neben Di- und Tribenzylamin (SPICA, *G.* **10**, 515; *J.* **1880**, 413). Durch Reduktion von Benzamidin (Bd. IX, S. 281) mit Natriumamalgam und Salzsäure (HENLE, *B.* **35**, 3044). Entsteht beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenylessigsäure-amid mit 1 Mol.-Gew. Brom und 4 Mol.-Gew. 5%iger Kalilauge (A. W. HOF., *B.* **18**, 2738; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 253), neben etwas Brombenzylamin, das man durch Natriumamalgam gleichfalls in Benzylamin überführen kann (A. W. HOF.). Bei der Einw. von Brom auf feuchtes Phenylessigsäure-azid (Bd. IX, S. 447), in Tetrachlorkohlenstoff gelöst (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] **64**, 322). Der aus Phenylessigsäure-azid durch Kochen mit absol. Alkohol erhaltene Benzylcarbamidsäure-äthylester (S. 1049) liefert beim Kochen mit rauchender Salzsäure am Rückflußkühler Benzylamin (CU., BOE., *J. pr.* [2] **64**, 321). Der aus Phenylessigsäure-azid durch vorsichtiges Erwärmen mit Wasser erhaltene N.N'-Dibenzyl-harnstoff gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 135° Benzylamin (CU., BOE., *J. pr.* [2] **64**, 321). Benzylamin entsteht ferner bei der trocknen Destillation von α-Amino-phenylessigsäure (Syst. No. 1905), neben CO_2 und benzylcarbamidsaurem Benzylamin (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, B. **14**, 1969); letzteres wird durch Behandlung erst mit Alkalien, dann mit Salzsäure ebenfalls unter Bildung von Benzylamin zersetzt (TIE., FRIE.). Aus benzylierter Naphthionsäure durch längeres Kochen mit Natriumdisulfit-Lösung (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 261); in gleicher Weise aus benzylierter Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) und der analogen Disulfonsäure-(4.8) (BU., S.).

Darst. Man läßt eine Lösung von 100 g Benzylchlorid in 15 l 60-volumprozentigem, mit NH_3 gesättigtem Alkohol 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und filtriert das ungelöste Tribenzylamin ab; das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, konzentriert und mit Kalilauge behandelt, um Mono- und Dibenzylamin in Freiheit zu setzen; durch Einleiten von trocknem Kohlendioxyd in die äther. Lösung des Basengemisches fällt man Benzylamin als benzylcarbamidsaures Salz (vgl. FICHTER-BECKER, B. **44** [1911], 3482) aus, während Dibenzylamin gelöst bleibt (DHOMMÉE, *C. r.* **133**, 636; *Bl.* [3] **27**, 739). Man läßt 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid mit einer 20 Mol.-Gew. NH_3 entsprechenden Menge 15%iger alkoh. Ammoniaklösung (durch Einleiten von trocknem NH_3 in absol. Alkohol erhalten) 5 Tage lang stehen, erhitzt dann am Kühler, bis alles NH_3 verjagt ist, filtriert vom ausgeschiedenen NH_4Cl ab und verjagt aus dem Filtrate den Alkohol; den Rückstand, der die salzsauren Salze der Benzylamine enthält, übersättigt man mit konz. Natronlauge, schüttelt zweimal mit Äther aus und fraktioniert die mit NaOH entwässerte äther. Lösung im Vakuum (MASON, *Soc.* **63**, 1313). Man kann auch das Gemisch der salzsauren Salze mit Hilfe von Wasser trennen, in dem das Salz des Monobenzylamins am leichtesten, das Salz des Tribenzylamins am schwersten löslich ist (MASON). Über den Einfluß der Mengen der Reagenzien, der Konzentration, der Temperatur sowie der Dauer des Versuches auf die Ausbeute vgl. DHO. — Man löst 1 Mol.-Gew. Brom in 4 Mol.-Gew. 5%iger Kalilauge, trägt die Lösung in 1 Mol.-Gew. Phenylessigsäure-amid ein und destilliert mit Dampf, sobald alles Amid gelöst ist (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 253).

Physikalische Eigenschaften. Flüssigkeit von schwachem eigentümlichen Geruch (MENDIUS, *A.* **121**, 146; LIMPRICHT, *A.* **144**, 318). Kp_{760}: 184,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1208); Kp_{749}: 182° (KONOWALOW, B. **26**, 1861); $Kp_{746-748}$: 178—179° (unkorr.) (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 317); Kp_{745}: 184—186° (korr.) (BAI., TAFEL, *B.* **32**, 71); Kp_{12}: 90° (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] **64**, 321). D^{14}: 0,990 (LIM., *A.* **144**, 318); $D_4^{19,9}$: 0,9826 (EIJKMAN, *R.* **12**, 186). $D_4^{19,6}$: 0,9827 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216); D_0^{20}: 0,9797 (KON.); D_4^4: 0,9957; D_{15}^{15}: 0,9865; D_{25}^{25}: 0,9802; D_{50}^{50}: 0,9676; D_{100}^{100}: 0,9518 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1208). Benzylamin ist mit Wasser (CANNIZZARO, *A. Spl.* **4**, 26), Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (MEN., *A.* **121**, 146; CU., BOE., *J. pr.* [2] **64**, 322). Die kalt gesättigte wäßrige Lösung trübt sich beim Erwärmen (MEN.). Benzylamin wird aus der wäßr. Lösung durch überschüssiges Alkali abgeschieden (CANN., *A. Spl.* **4**, 26). $n_\alpha^{19,9}$: 1,53967; $n_\beta^{19,9}$: 1,55714 (EIJK., *R.* **12**, 186). n_D^{20}: 1,54015 (KON.). $n_\alpha^{19,5}$: 1,53918; $n_\beta^{19,5}$: 1,54406; $n_\gamma^{19,5}$: 1,56753 (BRÜHL). Molekularrefraktion: KON.; EIJK. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Volumen: 967,6 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 156), 969 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 412); bei konst. Druck 970 Cal. (LEM.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1244. Die wäßr. Lösung von Benzylamin reagiert alkalisch (MEN.; CANN., *A. Spl.* **4**, 26). Benzylamin raucht bei Berührung mit Salzsäure (CANNIZZARO, *A. Spl.* **4**, 26). Zieht aus der Luft Kohlensäure an unter Bildung von benzylcarbamidsaurem Benzylamin (CANN., *A. Spl.* **4**, 26; vgl. auch BISCHOFF, *B.* **30**, 3172; FICHTER, BECKER, *B.* **44** [1911], 3482). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,4 \times 10^{-5}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 306). Über den Einfluß der Temperatur auf die Dissoziationskonstante vgl. HANTZSCH, SEBALDT, *Ph. Ch.* **30**, 297. Leitvermögen des salzsauren Salzes in flüssigem SO_2: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 527, 544, 554, 578. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 115, 133.

Chemisches Verhalten. Bei Einw. von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Benzylamin erhält man Benzaldehyd und CO_2 (OECHSNER DE CONINCK, COMBE, *C. r.* **127**, 1222). Bei der Oxydation von Benzylamin mit Sulfomonopersäure entstehen: Benzaldoxim, Benzonitril, Benzamid (?), Benzhydroxamsäure, Phenylnitromethan, Benzaldehyd, Benzoesäure, Benznitrolsäure (?) und kleine Mengen anderer Verbindungen (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2262). Bei der Einw. von Natriumhypochloritlösung auf salzsaures Benzylamin erhält man N-Chlor-benzylamin (S. 1068) (BERG, *C. r.* **116**, 328; *A. ch.* [7] **3**, 328). Benzylamin liefert mit Brom (in Natronlauge oder Eisessig) eine bei 143° schmelzende Verbindung $C_7H_8NBr_2$ (?), die beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in Benzonitril und bromwasserstoffsaures Benzylamin zerfällt (WALLACH, *A.* **259**, 307). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Schwefel im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht Thiobenzamid (WALLACH, *A.* **259**, 304). Beim Eintröpfeln einer äther. Lösung von $SOCl_2$ in eine äther. Lösung von Benzylamin wird neben harzigen Produkten Benzaldehyd und salzsaures Benzylamin erhalten (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 197). Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Benzylamin: LIMPRICHT, *A.* **144**, 320. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Schwefelstickstoff N_4S_4 auf 3 Mol.-Gew. Benzylamin erhält man Kyaphenin (Syst. No. 3818), mit 6 Mol.-Gew. Benzylamin und unter Abkühlen wird hauptsächlich die Verbindung $C_6H_5 \cdot CS \cdot NS$ (Bd. IX, S. 426) gebildet; daneben wurden Benzaldehyd, Kyaphenin und — nach längerer Einw. von Luft — Dithiobenzoesäure isoliert (SCHENCK, *A.* **290**, 181, 182). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Benzylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 780. Salpetrige Säure wirkt auf Benzylamin in saurer Lösung bei starker Abkühlung

nicht ein (TAFEL, *B.* **19**, 1929). Durch Umsetzung von salzsaurem Benzylamin mit Silbernitrit in Äther kann man Benzylaminnitrit isolieren (CURTIUS, *B.* **17**, 958). Einw. von Quecksilbersalzen: ANDRÉ, *C. r.* **112**, 997; PESCI, *Z. a. Ch.* **15**, 224; *G.* **26** II, 59; **26** II, 464.

Über die Geschwindigkeit der Umsetzung des Benzylamins mit Methylbromid und Allylbromid vgl. MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1426, 1427; Ж. **32**, 50. Einw. von Methyljodid auf Benzylamin vgl. EMDE, *Ar.* **247**, 351. Aus Benzylamin und Äthylbromid bildet sich in äther. Lösung Äthylbenzylamin (PINNER, FRANZ, *B.* **38**, 1548). Beim Erhitzen von Methylenchlorid mit Benzylamin im Druckrohr im Wasserbade entsteht Methylen-bis-benzylamin (S. 1040) (KEMPF, *A.* **256**, 220). Erwärmt man 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Benzylamin unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade, so erhält man Benzophenon-benzylimid (S. 1041) (HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3007). — Aus äquimolekularen Mengen 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 361) und Benzylamin erhält man [3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-benzylamin (Syst. No. 1855) (AUWERS, SCHRÖTER, *A.* **344**, 144).

Benzylamin reagiert mit Formaldehyd in wäßr. Lösung unter Bildung von Oxymethylbenzylamin (S. 1040) (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 157; *B.* **28** Ref., 852). Beim Erhitzen von Benzylamin mit Formaldehydlösung im Autoklaven auf 120—160° erhält man Dimethylbenzylamin (ESCHWEILER, *B.* **38**, 880). Beim Erhitzen von Chloracetal (Bd. I, S. 611) mit Benzylamin auf 130—140° erhält man Benzylaminoacetal (S. 1043) (RÜGHEIMER, SCHÖN, *B.* **41**, 17). Phoron liefert beim Stehen mit wäßr. Benzylaminlösung N-Benzyl-triacetonamin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<\substack{C(CH_3)_2\cdot CH_2\\ C(CH_3)_2\cdot CH_2}>CO$ (Syst. No. 3179) (GUARESCHI, *B.* **26** Ref., 161). Bei 4-stdg. Erhitzen von 10 g Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) mit 10 g Benzylamin und 15 g Ameisensäure im Druckrohr auf 150° bildet sich Cyclohexylbenzylamin (WALLACH, *A.* **343**, 63). Aus äquimolekularen Mengen Benzylamin und Benzaldehyd in äther. Lösung bildet sich Benzalbenzylamin (MASON, WINDER, *Soc.* **65**, 191). Durch 10-monatiges Stehenlassen von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Benzylamin und wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Spaltung des Reaktionsproduktes mit Säure läßt sich ein Gemisch von zwei stereoisomeren α-Oxy-α'-amino-dibenzylen (Syst. No. 1859) erhalten (ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 1529; *A.* **307**, 93). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzylamin und Acetophenon erhält man Acetophenon-benzylimid (S. 1041) (HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3006). 1.2-Dichlorinden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) liefert mit Benzylamin 2-Chlor-1-benzylimino-indanon-(3) bezw. 2-Chlor-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3) (S. 1042) (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2423). Bei der Einw. von Benzylamin auf 1-Brom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) bildet sich 1-Benzylimino-indanon-(3) bezw. 1-Benzylamino-inden-(1)-on-(3) (S. 1042) (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2428). Die Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals (Bd. I, S. 761) liefert beim 15—20-stdg. Erwärmen mit 3—4 Mol.-Gew. Benzylamin und Wasser auf dem Wasserbade Benzylaminoessigsäure-benzylamid (S. 1068) (HINSBERG, *B.* **25**, 2547). Benzil liefert beim Erhitzen mit Benzylamin und Zinkchlorid auf 100° neben Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497) Benzyllophin (Syst. No. 3492) und sein Chlorbenzylat (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 35). 2-Bromnaphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) liefert mit Benzylamin 2-Benzylamino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874); 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) reagiert mit Benzylamin unter Bildung von 3-Brom-2-benzylamino-naphthochinon-(1.4) (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2102). Bei der Einw. von Benzylamin auf 1-Chlor-, 1-Brom- oder 1-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 787, 789, 791) resultiert 1-Benzylamino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750).

Bei anhaltendem Kochen von Benzylamin mit Eisessig entsteht Essigsäure-benzylamid (STRAKOSCH, *B.* **5**, 697). Geschwindigkeit der Umwandlung von essigsaurem Benzylamin in Essigsäure-benzylamid: POTOZKI, Ж. **35**, 339; *C.* **1903** II, 339. Durch Erwärmen von Chloressigsäure-äthylester mit 2 Mol.-Gew. Benzylamin in alkoh. Lösung erhält man Benzylaminoessigsäure-äthylester (MASON, WINDER, *Soc.* **65**, 188). Die Umsetzung zwischen Benzylamin und α-Brom-propionsäureester führt zu α-Benzylamino-propionsäureester; analoge Derivate liefern auch andere Ester von in α-Stellung bromierten Säuren (BISCHOFF, *B.* **30**, 3169; **31**, 3026). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Crotonsäureäthylester (Bd. II, S. 411) in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht β-Benzylamino-buttersäure-benzylamid (S. 1068) (SANI, *R. A. L.* [5] **15** I, 645). n-Amylpropiolsäure-nitril (Bd. II, S. 488) reagiert mit Benzylamin unter Bildung von β-Benzylimino-caprylsäure-nitril bezw. β-Benzylamino-β-n-amyl-acrylsäure-nitril (S. 1065) (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1186). Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Benzylamin auf 180—190° entsteht Ameisensäure-benzylamid, neben Oxalsäure-monobenzylamid und Oxalsäure-bis-benzylamid (HOLLEMAN, *R.* **13**, 413, 414). Beim Einleiten von Dicyan in eine kalt gehaltene Benzylaminlösung entsteht Oxalsäure-bis-benzylamidin $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)-]_2$ (S. 1048) (STRAKOSCH, *B.* **5**, 693). Bei gelindem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) mit 2 Mol.-Gew. Benzylamin in Alkohol erhält man Dithiooxalsäure-bis-benzylamid (WALLACH, *A.* **262**, 357). Beim Kochen von Bernsteinsäure-di-

äthylester mit 2 Mol.-Gew. Benzylamin entsteht Bernsteinsäure-bis-benzylamid (WERNER, *Soc.* **55**, 631). l-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) liefert mit Benzylamin in methylalkoholischer oder wäßriger Lösung das Benzylaminsalz der N-Benzyl-d-β-malamidsäure (S. 1062) (LUTZ, *C.* **1900** II, 1011; *B.* **37**, 2125). Einw. von Benzylamin auf Metallderivate des Succinimids s. unten. Bei Einw. von $\alpha.\gamma$-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) auf Benzylamin entsteht Benzyliminomethyl-malonsäure-diäthylester bezw. Benzylaminomethylen-malonsäure-diäthylester (S. 1067) (RUHEMANN, HEMMY, *B.* **30**, 2024). — Durch Einw. von Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) auf Benzylamin in Gegenwart von Natronlauge erhält man Benzylurethan (HANTZSCH, *B.* **31**, 180; v. PECHMANN, *B.* **31**, 2644). Beim Kochen von salzsaurem Benzylamin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung entsteht Benzylharnstoff (PATERNÒ, SPICA, *G.* **5**, 388; *B.* **9**, 81). Beim Einleiten von Chlorcyan in eine gekühlte ätherische Lösung von Benzylamin erhält man Benzylcyanamid; bei Einleiten von Chlorcyan in ungelöstes Benzylamin bildet sich N.N'-Dibenzyl-guanidin (STRAKOSCH, *B.* **5**, 694, 695). Aus äquimolekularen Mengen Nitrosourethan (Bd. III, S. 123) und Benzylamin in Äther erhält man Benzylurethan (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2644). Erhitzt man rhodanwasserstoffsaures Benzylamin längere Zeit auf 110° (H. SALKOWSKI, *B.* **24**, 2726) oder kurze Zeit auf 150—160° (DIXON, *Soc.* **59**, 555), so erhält man Benzylthioharnstoff. Benzylamin reagiert mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol unter Bildung von benzyldithiocarbamidsaurem Benzylamin (H. SALKOWSKI, *B.* **24**, 2725). Bei längerem Kochen von Benzylamin mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (STRAKOSCH, *B.* **5**, 696; H. SALKOWSKI, *B.* **24**, 2724) oder beim Behandeln von Benzylamin und Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoffsuperoxyd (v. BRAUN, *B.* **35**, 826) entsteht N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff. — Aus Benzylamin und Acetessigester lassen sich zwei (ineinander überführbare) Formen des β-Benzylimino-buttersäureäthylesters bezw. β-Benzylamino-crotonsäure-äthylesters (S. 1065) erhalten (MÖHLAU, *B.* **27**, 3377; vgl. HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3003). Beim Erhitzen von Benzylamin mit Lävulinsäureäthylester und wasserfreiem HCN in absol. Alkohol unter Druck auf 100° wird neben anderen Produkten α'-Methyl-N-benzyl-α-pyrrolidon-α'-carbonsäurenitril (Syst. No. 3366) gebildet (KÜHLING, FRANK, *B.* **42**, 3954). Mit Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) reagiert Benzylamin erst bei Wasserbadtemperatur unter Bildung von β-Benzylimino-hydrozimtsäureäthylester bezw. β-Benzylamino-zimtsäure-äthylester (S. 1066) (HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3005). — Erhitzt man Benzylamin mit Acetophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 690) auf ca. 140° oder mit Acetophenon-carbonsäure-(2)-äthylester auf 160°, so entsteht N-Benzyl-methylen-phthalimidin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)}{CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3184) (GABRIEL, *B.* **29**, 2521 Anm.). Oxalessigester (Bd. III, S. 782) gibt mit 1 Mol.-Gew. Benzylamin ein Additionsprodukt (WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 362). Aus [Chlorindonyl]-malonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 876) erhält man bei der Einw. von Benzylamin 2-Chlor-1-benzylimino-indanon-(3) bezw. 2-Chlor-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3) (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2423). 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (Bd. X, S. 909) liefert bei der Einw. auf Benzylamin die Verbindung nebenstehender Formel

```
        CO      CH---CO2·C2H5
      /    \  /    \
C6H4        C        CO
      \    /‖      /
        CO  C----N---CH2·C6H5
```

(Syst. No. 3368), neben 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2)-benzylamid (S. 1066) (LIEBERMANN, *B.* **33**, 570).

Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 2 Mol.-Gew. Benzylamin in kalter wäßriger Lösung N-Phenyl-N'-benzyl-triazen $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3H\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1016).

Bei der Einw. von Äthylenoxyd auf die etwa äquimolekulare Menge Benzylamin bildet sich neben anderen Produkten Bis-[β-oxy-äthyl]-benzylamin (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2385). Benzylamin reagiert mit Metallderivaten des Succinimids (Syst. No. 3201) unter Bildung von Komplexverbindungen (TSCHUGAJEW, *B.* **37**, 1480; **38**, 2913; *B.* **40**, 175; Ж. **39**, 1288, 1319; *C.* **1906** I, 1162).

Benzylaminhydrat $C_7H_9N + H_2O$. Flüssig. $D^{22,5}$: 0,991 (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 466; *B.* **27** Ref., 579).

N-Metallderivate des Benzylamins (vgl. auch Verbindungen des Benzylamins mit Metallsalzen, S. 1019). $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot HgCl$. *B.* Durch Behandlung von 4 Mol.-Gew. Benzylamin in siedender wäßriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Sublimat und Kochen des Niederschlages mit Alkohol (ANDRÉ, *C. r.* **112**, 998; vgl. PESCI, *G.* **28** II, 59; *Z. a. Ch.* **15**, 225; *G.* **28** II, 465). Unlöslich in siedendem Wasser (A.). — $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot Hg)_2SO_4$. *B.* Durch Fällen der Verbindung $2C_7H_9N + Hg(C_2H_3O_2)_2$ (?) (S. 1019) mit Na_2SO_4 (PESCI, *G.* **28** II, 67; *Z. a. Ch.* **15**, 225; *G.* **28** II, 466). Amorpher Niederschlag. Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Baryt scheidet die Base $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot Hg\cdot OH$ ab; diese absorbiert begierig CO_2.

Salze des Benzylamins mit anorganischen Säuren. $C_7H_9N + HCl$. Rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). F: 240° (SPICA, *B.* **10**, 889), 246° (CURTIUS, LEDERER, *B.* **19**,

2463), 256° (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] **34**, 322), 255,5—258° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 253). Das bei 120° getrocknete Salz schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 246—250°, bei raschem Erhitzen bei 255—256° (KONOWALOW, *B.* **28**, 1861). — $C_7H_9N + HBr$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 206° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3170), 215—216° (WALLACH, *A.* **259**, 308), 217° (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] **64**, 323). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (CU., BOETZ.). — $2C_7H_9N + H_2S_6$. *B.* Aus Benzylamin und H_2S_6 unter Kühlung (BRUNI, BORGO, *R. A. L.* [5] **13** II, 754; *G.* **33** I, 291). — $C_7H_9N + H_2SO_4$. Farblose Nädelchen. F: 93°; bei 19° lösen 100 ccm Wasser 60,6 g, 100 ccm Aceton 32,4 g, 100 ccm Alkohol 26 g des Salzes (DHOMMÉE, *C. r.* **134**, 1314). — Sulfamidsaures Benzylamin $C_7H_9N + HO \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Sulfamidsäure mit Benzylamin und etwas Alkohol (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 872). Blätter. F: 121°; sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Nitrit. Krystalle. Zersetzt sich bei schwachem Erwärmen unter Stickstoffentwicklung (CURTIUS, *B.* **17**, 958). — $C_7H_9N + HNO_3$. Täfelchen. F: 136°; bei 19° lösen 100 ccm Wasser 28,6 g, 100 ccm Alkohol 20,7 g; unlöslich in Äther (DHOMMÉE, *C. r.* **134**, 1314). — $2C_7H_9N + H_3PO_3$. *B.* Aus 6 Mol.-Gew. Benzylamin durch Einw. von 1 Mol.-Gew. PCl_3 und Versetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **323**, 151). Krystalle. F: 186°. — $3C_7H_9N + H_3PO_4$. Weiße Krystalle (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — $C_7H_9N + H_3PO_4$. Nadeln (RAI., SCHT.). — $2C_7H_9N + 4B_2O_3 + 3H_2O$. Täfelchen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 200°; bei 19° lösen 100 ccm Wasser 12,2 g, 100 ccm Alkohol 1,9 g, 100 ccm Aceton 0,54 g, unlöslich in Äther (DHOMMÉE). — $2C_7H_9N + CrO_3 + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen, zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 60°; bei 19° lösen 100 ccm Wasser 4,99 g; unlöslich in Äther (DHOMMÉE).

Salze des Benzylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters, soweit sie in diesem Handbuch vor Benzylamin abgehandelt sind.

Salz des Dinitromethans (Bd. I, S. 77) $C_7H_9N + CH_2O_4N_2$. Krystallinischer Niederschlag (SCHOLL, A. SCHMIDT, *B.* **35**, 4292). — Salz der Dimethyl-propenylessigsäure (Bd. II, S. 448) $C_7H_9N + C_7H_{12}O_2$. Krystalle (aus siedendem Äther). F: 90° (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 220). — Salze der Oxalsäure: Neutrales Oxalat $2C_7H_9N + C_2H_2O_4$. Prismen. F: 195°; 100 ccm Wasser lösen bei 19° 7,39 g; 100 ccm Alkohol lösen bei 15° 0,05 g; unlöslich in Äther (DHOMMÉE, *C. r.* **134**, 1314). — Saures Oxalat $C_7H_9N + C_2H_2O_4 + H_2O$ (bei 50°). Prismen. F: 175°; wenig löslich in Wasser (HOLLEMAN, *R.* **13**, 411). — Salze der Bernsteinsäure: Neutrales Succinat $2C_7H_9N + C_4H_6O_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 144—145°; leicht löslich in starkem Alkohol, in jedem Verhältnis in Wasser löslich (WERNER, *Soc.* **55**, 628). — Saures Succinat $C_7H_9N + C_4H_6O_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Wird bei 100—110° wasserfrei und schmilzt dann bei 116° bis 117°; leicht löslich in Wasser (W., *Soc.* **55**, 628). — Salz der Cyansäure $C_7H_9N + CONH$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 141). Weißer Niederschlag. — Salz der Rhodanwasserstoffsäure $C_7H_9N + CNSH$. *B.* Aus salzsaurem Benzylamin und Kaliumrhodanid (PATERNÒ, SPICA, *G.* **5**, 389; *B.* **9**, 81) auf dem Wasserbade (DIXON, *Soc.* **59**, 553). Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 101° (PA., SP.), 101—102° (DI.). Sehr leicht löslich in Wasser (PA., SP.), sehr wenig in Äther, Benzol und CS_2 (DI.). — Salz der Oxypivalinsäure (Bd. III, S. 330) $C_7H_9N + C_5H_{10}O_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 108—109° (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 124). — Salz der β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure (Bd. III, S. 340) $C_7H_9N + C_6H_{12}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 71°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 116). — Salz der α-Butyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 344) $C_7H_9N + C_7H_{14}O_3$. Krystalle (aus absol. Äther). Zersetzt sich gegen 80° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 650). — Salze der Weinsäure (Bd. III, S. 481): Neutrales Salz $2C_7H_9N + C_4H_6O_6$. F: 148° (ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566). — Saures Salz $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. F: 141° (ANS.). — Saures Salz der Traubensäure. Schmilzt bei 178° und zersetzt sich bei 180° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — Verbindung von Benzylamin mit Oxalessigsäurediäthylester (Bd. III, S. 782) $C_7H_9N + C_8H_{12}O_5$. *B.* Aus Oxalessigester und Benzylamin in eiskalter ätherischer Lösung (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 362). Farblose Krystalle. F: 88°. Zersetzt sich beim Stehen in ätherischer Lösung unter Bildung von N.N'-Dibenzyl-oxamid, beim Kochen in alkoh. Lösung unter Bildung einer bei 164° schmelzenden Verbindung $C_{16}H_{18}O_3N_2$ (vielleicht Benzylaminsalz des Oxalsäuremonobenzylamids).

Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols, Benzylaminpikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Krystalle. F: 194° (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [3] **35**, 1183), 195—199°; D: 1,536 (JERUSALEM, *Soc.* **95**, 1283). — Salz des aci-Nitroanthrons (Bd. VII, S. 476) $C_7H_9N + C_{14}H_9O_3N$. Gelbe Krystalle (aus Chloroform durch Petroläther). Die Lösung ist blutrot; zersetzt sich ziemlich rasch (HANTZSCH, KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 1218). — Salz der Benzoesäure (Bd. IX, S. 92), $C_7H_9N + C_7H_6O_2$. Nadeln. F: 128° (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **29**, 551), 132—134° (DHOMMÉE, *C. r.* **134**, 1314). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Äther (DES.). Bei 19° lösen 100 ccm Wasser 0,03 g, 100 ccm Alkohol 8,76 g, 100 ccm Äther 0,2 g

(DH.). — Salz der o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462) $C_7H_9N + C_8H_8O_2$. Prismen (aus Benzol). F: 146°; leicht löslich in Wasser, schwer in Petroläther (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **85**, 241). — Salz der 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 553). $C_7H_9N + C_{10}H_{12}O_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 165° (SUD., ROB.). — Salz der Phthalsäure (Bd. IX, S. 791) $2C_7H_9N + C_8H_6O_4$. Nadeln (aus Aceton). F: 185° (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1161). — Salz der N-Phenyl-phthalamidsäure (S. 311) $C_7H_9N + C_{14}H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol (KOMATSU, *C.* **1909** II, 983). — Salz der N-[3-Nitrophenyl]-phthalamidsäure (S. 705) $C_7H_9N + C_{14}H_{10}O_5N_2$. Farblose Nadeln (aus Aceton), hellgelbe Platten (aus Methylalkohol). F: 168° (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1890), 166° (TI., BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1160). Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt N-[3-Nitrophenyl]-phthalimid (TI., BR.). — Salz der N-m-Tolyl-phthalamidsäure (S. 862) $C_7H_9N + C_{15}H_{13}O_3N$. Krystalle (aus Alkohol). F: 157°; löslich in Xylol, unlöslich in Benzol (TI., ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1888). — Salz der N-p-Tolyl-phthalamidsäure (S. 939) $C_7H_9N + C_{15}H_{13}O_3N$. Nadeln (aus Toluol). F: 168° (TI., BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1160). Geht beim Schmelzen in N-p-Tolyl-N'-benzyl-phthalamid über (TI., BR.).

Verbindungen des Benzylamins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen (vgl. auch N-Metallderivate des Benzylamins, S. 1017). $C_{14}H_{18}O_6N_4Hg = 2C_7H_7 \cdot NH_2 + Hg(NO_3)_2$ (?). *B.* Durch Erwärmen von Benzylamin mit einer wäßr. Lösung von $Hg(NO_3)_2$ auf dem Wasserbad (PESCI, *G.* **26** II, 71; *Z. a. Ch.* **15**, 224; *G.* **28** II, 464). Tafeln. — $C_{14}H_{18}O_4N_2SHg = 2C_7H_9N + HgSO_4$ (?). *B.* Aus Benzylamin und $HgSO_4$ in wäßr. Lösung (PE., *G.* **28** II, 69; *Z. a. Ch.* **15**, 225; *G.* **28** II, 466). Weißer Niederschlag. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $C_{18}H_{24}O_4N_2Hg = 2C_7H_9N + Hg(C_2H_3O_2)_2$ (?). *B.* Durch Versetzen einer wäßr. Mercuriacetatlösung mit Benzylamin (PE., *G.* **28** II, 73; *G.* **28** II, 464). Rechtwinklige Täfelchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und siedendem Alkohol. — $C_7H_9NCl_2Hg = C_7H_9N + HgCl_2$ (?). *B.* Durch Kochen von Sublimat mit Benzylamin in Alkohol (ANDRÉ, *C. r.* **112**, 997; vgl. PESCI, *G.* **26** II, 63; *Z. a. Ch.* **15**, 225; *G.* **28** II, 465). Tafeln. Löslich in siedendem Wasser (A.). — $2C_7H_9N + PdCl_2$. Gelbe Blättchen (GUTBIER, KRELL, *B.* **39**, 619). — $2C_7H_9N + 2HCl + PdCl_2$. Nadeln oder goldbraune Blättchen (GUTBIER, KRELL, *B.* **39**, 618). — $2C_7H_9N + PdBr_2$. Gelbe Blättchen (GU., KRELL). — $2C_7H_9N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrote Nadeln oder Blättchen (GU., KRELL). — $2C_7H_9N + 2HCl + IrCl_4$. Rote bis braunrote Nädelchen (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 313) oder dunkelbraunrote Tafeln (aus verd. Salzsäure) (GU., RIESS, *B.* **42**, 4774). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GU., LI.). — $2C_7H_9N + 2HBr + IrBr_4$. Dunkelblaue Krystallschüppchen oder Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen); löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure; empfindlich gegen Belichtung (GU., RIESS, *B.* **42**, 4777). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe oder orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol (MENDIUS, *A.* **121**, 145; vgl. RUDOLPH, *B.* **12**, 1298).

Funktionelle Derivate des Benzylamins.

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Methylbenzylamin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylchlorid und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methylamin in 33%iger absol.-alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (EMDE, *Ar.* **247**, 364). Aus Benzal-methylamin (Bd. VII, S. 213) in Alkohol mit Natriumamalgam (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 282) oder durch elektrolytische Reduktion (KNUDSEN, *B.* **42**, 4003; D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134). Durch Erhitzen von Benzolsulfonyl-methylbenzylamin (S. 1069) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—180° (HINSBERG, *A.* **265**, 183). — Flüssigkeit vom Geruch des Benzylamins. Kp_{749}: 184—185° (Z.); $Kp_{765,5}$: 180—181° (korr.) (E.). Löst sich in heißem Wasser schwerer als in kaltem (H.). — $C_8H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 174—175°; sehr leicht löslich in Wasser (E.). — $C_8H_{11}N + HI$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt gegen 124° (E.). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe, rautenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 138°; mäßig löslich in Wasser (E.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (Z.). Rötliche Nadeln (aus Wasser). F: 197°; in Wasser leichter löslich als das Golddoppelsalz (E.).

Dimethylbenzylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Benzylchlorid und Dimethylamin in absol. Alkohol (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 79; EMDE, *B.* **42**, 2593; *Ar.* **247**, 361). Durch elektrolytische Reduktion von N.N-Dimethylbenzamid (Bd. IX, S. 201) in schwefelsaurer Lösung (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 72). Durch Erhitzen von Benzylamin mit Formaldehyd in geschlossenem Gefäß auf 120—160° (ESCHWEILER, *B.* **38**, 88). Neben Toluol, bei der Reduktion von Dimethyldibenzylammoniumchlorid (S. 1036) in Wasser mit Natriumamalgam (EM., *B.* **42**, 2591; *Ar.* **247**, 382). — Flüssigkeit

von alkal. und zugleich aromatischem, etwas an Petersilie erinnerndem Geruch. Kp_{769}: 177,8—178,2° (EM., *B.* **42**, 2593; *Ar.* **247**, 362); $Kp_{755,3}$: 183—184° (korr.) (J., W.); Kp_{749}: 180—181° (korr.) (B., T.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., T.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (J., W.), ziemlich in kaltem, viel schwerer in warmem Wasser (B., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,05 \times 10^{-5}$ (GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 113). Verteilung von Säuren zwischen Dimethylbenzylamin und Anilin bezw. zwischen Dimethylbenzylamin und p-Toluidin: G., S., *Ph. Ch.* **29**, 107; G., *A.* **351**, 128. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle (J., W.). — Nitrat. Zerfließliche Nadeln (J., W.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + ZnCl_2$. Rhombenförmige Krystalle (J., W.). — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle; schmilzt, vorher sinternd, bei 142—143°; ziemlich löslich in Wasser (EM., *Ar.* **247**, 363). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen oder lange, gelbe Nadeln (aus Wasser) (J., W.); schmilzt bei 192°; löslich in Alkohol (EM., *Ar.* **247**, 362). — $2C_9H_{13}N + 4HCN + Fe(CN)_2$. Schuppen; sehr wenig löslich in Wasser (J., W.).

Trimethylbenzylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Benzylchlorid und Trimethylamin in absol. Alkohol (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 778; EMDE, *Ar.* **247**, 358), das Bromid aus Benzylbromid und Trimethylamin (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **9**, 477). Zur Darst. des Jodids mischt man 10 g Benzylamin mit 50 g Methylalkohol und 45 g Methyljodid unter Kühlen, kocht zwei Stunden und behandelt das erhaltene Gemisch von jodwasserstoffsauren Salzen abwechselnd mit KOH und CH_3I (E., *Ar.* **247**, 353). Das Chlorid liefert in wäßr. Lösung mit Ag_2O die freie Base (C., SCH.). — Die freie Base zerfällt bei der Destillation wesentlich in Trimethylamin und Benzylalkohol (C., SCH.). — Salze. Chlorid $C_{10}H_{16}N \cdot Cl$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: 235° (Zers.) (E., *Ar.* **247**, 358). Zerfällt beim Erhitzen über 300° zur Hauptsache in Dimethylbenzylamin und Methylchlorid, außerdem entstehen dabei Trimethylamin und Benzylchlorid (C., SCH.). Wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam in Trimethylamin und Toluol gespalten (E., *B.* **42**, 2591; *Ar.* **247**, 380). — Bromid. Krystalle (aus Wasser). F: 215° (H.). Physiologisches Verhalten: H. — Jodid $C_{10}H_{16}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 179°; nicht hygroskopisch, ziemlich leicht löslich in Alkohol (E., *Ar.* **247**, 353). Liefert in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam Trimethylamin und Toluol (E., *B.* **42**, 2591). — Pikrat. Kanariengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 168°; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (E., *Ar.* **247**, 359). — $C_{10}H_{16}N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus HCl-haltigem Wasser); F: 137°, zersetzt sich oberhalb 250° (E., *Ar.* **247**, 359). — $C_{10}H_{16}N \cdot Cl + CdCl_2$. Weiße Nadeln (aus Wasser); F: 198° (E., *Ar.* **247**, 359). — $2C_{10}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$ (C., SCH.). Orangegelbe bis orangerote Nadeln (aus HCl-haltigem Wasser); F: ca. 227° (Zers.) (E., *Ar.* **247**, 359).

Äthylbenzylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Äthyldibenzylamin (S. 1036) durch 1-tägiges Erhitzen von Benzylchlorid mit Äthylamin in 30%iger wäßr. Lösung und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° (KRAFT, *B.* **23**, 2781). Aus Benzylamin und Äthylbromid in ätherischer Lösung (PINNER, FRANZ, *B.* **38**, 1548). Beim Behandeln von Benzal-äthylamin (Bd. VII, S. 213) in Alkohol mit Natriumamalgam (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 280). Man erhitzt 15 g Benzaldehyd, 15 g trocknes Äthylamin-hydrochlorid, 15 g Natriumformiat und 20 ccm wasserfreier Ameisensäure 3—4 Stunden auf 150° und kocht die entstandene Formylverbindung mit konz. Salzsäure (WALLACH, *A.* **343**, 73). — Schwach ammoniakähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 199° (W.), 194° (korr.) (K.); Kp_{740}: 191—194° (Z.). Sehr wenig löslich in Wasser (Z.; K.), leicht in Alkohol und Äther (Z.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 1286,8 Calorien, bei konstantem Druck 1288,6 Calorien (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 416). — $C_9H_{13}N + HCl$ (W.). — Salz der N-[3-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure (S. 705) $C_9H_{13}N + C_{14}H_{10}O_5N_2$. Prismen (aus Chloroform); F: 169°. Gibt beim Schmelzen N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1160). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + IrCl_4$. Rotbraune, rhombische (LENK, *Ph. Ch.* **69**, 306, 314) Nadeln oder Spieße (aus 10%iger Salzsäure; löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 313). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln (aus Wasser); leicht löslich in Wasser und Alkohol (Z.).

[β-Chlor-äthyl]-benzylamin $C_9H_{12}NCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Man kondensiert Benzylamin mit Glykolchlorhydrin (Bd. I, S. 337) durch Erhitzen und behandelt das Reaktionsprodukt (unreines [β-Oxy-äthyl]-benzylamin) mit kaltgesättigter Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 170° (GOLDSCHMIEDT, JAHODA, *M.* **12**, 83). — $C_9H_{12}NCl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192°; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$ (Go., J.). — $2C_9H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen (aus Wasser). F: 180—184° (Zers.) (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2383).

[β-Brom-äthyl]-benzylamin $C_9H_{12}NBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von 2 g [β-Oxy-äthyl]-benzylamin (S. 1040) mit 8 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2383); ferner durch 3-stdg. Schütteln des Kaliumsalzes des [β-Oxy-äthyl-

phthalamidsäure]-endoanhydrids $C_6H_4\langle{CO\cdot NH\cdot CH_2 \atop CO\cdot O\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4298) mit Benzylchlorid bei 100° und Spalten des Produktes mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100° (G., *B.* **38**, 2401). — Beim Kochen des Hydrobromids mit Kalilauge entsteht als Hauptprodukt N.N'-Dibenzyl-piperazin (Syst. No. 3460) (G., St.). Erwärmen des Hydrobromids mit Kaliumrhodanid in Wasser führt zu rhodanwasserstoffsaurem Salz des 2-Imino-3-benzyl-thiazolidins $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\langle{CH_2 — CH_2 \atop C(:NH)—S}$ (Syst. No. 4271) (G., St.). — $C_9H_{12}NBr + HBr$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 190—191° (G., St.). — Pikrat $C_9H_{12}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 147° (G., St.).

Diäthylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch kurzes Erhitzen von Benzylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Diäthylamin im geschlossenen Rohr im Wasserbad; man löst den erstarrten Röhreninhalt in wäßr. Schwefelsäure, äthert aus, macht die Base mit Natronlauge frei und rektifiziert (V. Meyer, *B.* **10**, 310). Das Hydrojodid entsteht neben anderen Produkten durch mehrstündiges Erhitzen von Benzylamin mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 130° (Ladenburg, Struve, *B.* **10**, 47). Diäthylbenzylamin entsteht neben p-Tolyl-benzyl-sulfon (Bd. VI, S. 455) durch Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Diäthyldibenzylammoniumhydroxyd (dargestellt durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von p-toluolsulfinsaurem Kalium mit Diäthyldibenzylammoniumjodid) auf 200—210° (E. v. Meyer, *C.* **1909** II, 1800). — Wasserhelles Öl. Kp: 209° (La., Str.), 211° bis 212° (korr.) (V. M.). Schwer löslich in Wasser (Goldschmidt, Salcher, *Ph. Ch.* **29**, 113). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,56\times 10^{-5}$ (G., Sa.). Verteilung von Säuren zwischen Diäthylbenzylamin und Anilin bezw. zwischen Diäthylbenzylamin und p-Toluidin: G., Sa., *Ph. Ch.* **29**, 109; G., *A.* **351**, 130. — Diäthylbenzylamin wird durch Bromcyan unter Bildung von Benzylbromid zerlegt (v. Braun, Schwarz, *B.* **35**, 1283). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 202°; schwer löslich (E. v. M.).

Bis-[β-brom-äthyl]-benzylamin $C_{11}H_{15}NBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2Br)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht neben bromwasserstoffsaurem N-Benzyl-morpholin (Syst. No. 4190) bei 7—8-stdg. Erhitzen von 2 g Bis-[β-oxy-äthyl]-benzylamin (S. 1040) mit 8 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100°; man versetzt das eingedampfte Produkt mit kaltem Wasser, wobei das bromwasserstoffsaure Bisbromäthylbenzylamin ungelöst bleibt (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 2386). — Öl. — $C_{11}H_{15}NBr_2 + HBr + H_2O$. Kurze Prismen (aus Wasser). F: 191°. — Pikrat $C_{11}H_{15}NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 138—139°.

Triäthylbenzylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Triäthylamin und Benzylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100° (Ladenburg, Struve, *B.* **10**, 45; V. Meyer, *B.* **10**, 312), das Jodid aus Benzylamin oder Diäthylbenzylamin und Äthyljodid (L., St., *B.* **10**, 47; V. M., *B.* **10**, 310). Das Jodid wurde ferner durch Addition von Triäthylamin an Benzylbromid und Umsetzung des entstandenen Bromids mit KI erhalten (Wedekind, Paschke, *B.* **43**, 1306). Aus dem Chlorid erhält man die freie Base mit Silberoxyd (L., St.). — Das p-toluolsulfinsaure Salz, dargestellt durch Eindampfen des Chlorids mit p-toluolsulfinsaurem Kalium (Bd. XI, S. 11) in Wasser, liefert beim Erhitzen auf 200—210° p-Tolyl-benzyl-sulfon (Bd. VI, S. 455) und Triäthylamin (E. v. Meyer, *C.* **1909** II, 1800). — Salze. $C_{13}H_{22}N\cdot Cl$. Krystallmasse (aus Wasser). Zerfällt bei der trocknen Destillation wesentlich in Benzylchlorid und Triäthylamin (Collie, Schryver, *Soc.* **57**, 781). — $C_{13}H_{22}N\cdot I$. Farblose Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser; zerfällt bei der trocknen Destillation unter Entwicklung von Benzyljodid (V. M., *B.* **10**, 311). Zersetzt sich beim Erwärmen der Lösung in Chloroform auf 45° nicht merklich (W., P.). Diskussion der Frage der Existenz zweier verschiedener Triäthylbenzylammoniumjodide: L., St., *B.* **10**, 43; L., *B.* **10**, 561, 1152, 1634; V. M., *B.* **10**, 309, 964, 1291. — $C_{13}H_{22}N\cdot I + I_2$. *B.* Aus dem Jodid in Alkohol mit alkoh. Jodlösung (L., St.). Schwarzblaue Prismen (aus Alkohol oder Aceton). Monoklin prismatisch (Bodewig, *Z. Kr.* **3**, 410; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 441). F: 88° (L., *B.* **10**, 1637). — $2C_{13}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser); ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (L., St.).

Propylbenzylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Benzal-propylamin (Bd. VII, S. 213) in Alkohol mit Natriumamalgam (Zaunschirm, *A.* **245**, 283). — Kp_{741}: 210°. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.

[β-Chlor-propyl]-benzylamin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch 8-tägiges Erhitzen von 2 g salzsaurem [β-Oxy-propyl]-benzylamin (S. 1040) mit 20 ccm stärkster Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (Uedinck, *B.* **32**, 970). — $C_{10}H_{14}NCl + HCl$. Schüppchen (aus Essigester). F: 158—159°. — Pikrat $C_{10}H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol).

[β-Brom-propyl]-benzylamin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. B. Das Hydrobromid entsteht durch 4-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem [β-Oxy-propyl]-benzylamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (UE., *B.* **32**, 971). — $C_{10}H_{14}NBr + HBr$. Schüppchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{14}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen (aus 50%/igem Alkohol). F: 125—126°.

[β-Jod-propyl]-benzylamin $C_{10}H_{14}NI = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch 5-stdg. Erhitzen von jodwasserstoffsaurem [β-Oxy-propyl]-benzylamin mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (UE., B. **32**, 971). — $C_{10}H_{14}NI + HI$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 168—169° nach Braunfärbung und Sinterung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{14}NI + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Tafeln (aus ca. 60%/igem Alkohol). F: 111—112°.

Dipropylbenzylamin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. B. Aus Dipropylamin und Benzylchlorid bei 120° im geschlossenen Rohr (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **35**, 1281). — Farb- und geruchloses Öl. Kp: 235—243°. — Liefert bei der Einw. von Bromcyan Benzylbromid und (nicht isoliertes) Dipropylcyanamid. — Hydrochlorid. F: 156°. — Pikrat. F: 121°. — $2C_{13}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelb. F: 156°.

Butylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Man schüttelt 5 g Butylamin in 15 g Wasser mit 8 g Benzaldehyd und reduziert das entstandene (nicht näher untersuchte) Benzalbutylamin in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam anfangs unter Kühlung, dann bei Wasserbadtemperatur (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 226). — Öl. Kp_{716}: 226—230°. Ist in schwefelsaurer Lösung gegen $KMnO_4$ beständig. Gibt ein öliges Nitrosoderivat. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 241°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Grünlichgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 155°. — Chloroplatinat. Rotbraun, krystallinisch (aus Wasser). F: 90°.

sek.-Butyl-benzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Man schüttelt sek. Butylamin in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd und reduziert das entstandene (nicht näher untersuchte) Benzal-sek.-butylamin (Kp: 216—220°) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (E., PF., *A.* **310**, 227). — Öl. Kp: 218—225°. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Krystallinisches Pulver. F: 180°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). F: 185°.

Isobutylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzal-isobutylamin (Bd. VII, S. 213) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 283). Das Hydrojodid entsteht, neben Isobutyldibenzylamin beim Erhitzen von Benzyljodid mit 2 Mol.-Gew. Isobutylamin (JONES, *Soc.* **83**, 1414). — Kp_{741}: 217—220° (Z.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 175° (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 225). — $C_{11}H_{17}N + HI$. Farblose Platten (aus Essigester). F: 165—166°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser (J.). — Chloroaurat. Gelbe Blättchen. F: 190° (E., PF.).

Methyl-isobutyl-benzylamin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. B. Man bringt Isobutylbenzylamin mit CH_3I in Reaktion und zersetzt mit Kalilauge (JONES, *Soc.* **83**, 1412). — Kp_{30}: 115—118°.

tert.-Butyl-benzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$. B. Das Hydrojodid entsteht in geringer Menge aus Tertiärbutyljodid und Benzylamin; man setzt das Reaktionsgemisch mit AgCl um, fügt zu der mit HCl angesäuerten Lösung $NaNO_2$ und zersetzt die entstandene ölige Nitrosoverbindung durch Erwärmen mit konz. Salzsäure; aus dem Hydrochlorid erhält man mit KOH die freie Base (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 228). — Öl. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 228°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Essigester. — Chloroaurat. Mikrokrystallinisches gelbes Pulver. F: 225°. — Chloroplatinat. Rotbraun. F: 221°.

Isoamylbenzylamin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Benzal-isoamylamin (Bd. VII, S. 213) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 284). Aus α-Isoamylamino-phenylessigsäure (Syst. No. 1905) durch trockne Destillation (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 221). — Öl. Kp_{745}: 240° (Z.); Kp_{720}: 236—239° (E., PF.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 253°; schwer löslich in Wasser (E., PF.). — $C_{12}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 190° (E., PF.). — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ (Z.). Gelbrote Krystalle. F: 203° (E., PF.).

Allylbenzylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Eintropfen von Allylamin in eine äther. Lösung von N-Nitroso-N-benzyl-acetamid (S. 1072) neben anderen Produkten (PAAL, APITZSCH, *B.* **32**, 80). — Flüssig. Kp: 205—208°. Riecht basisch.

Methyl-[β-allyl-äthyl]-benzylamin, des-Methylbenzylpiperidin (zur Benennung vgl. WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 268), von SCHOTTEN, *B.* **15**, 424, als „Methylbenzylpiperidin" bezeichnet, $C_{13}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Zur Konstitution vgl.

LADENBURG, *B.* **16**, 2058; ROSER, HOWARD, *B.* **19**, 1602. — *B.* Durch trockne Destillation der aus N-Methyl-N-benzyl-piperidiniumjodid (Syst. No. 3038) mit Ag_2O erhältlichen Base (SCH.). — Kp: 245° (SCH.). — $2 C_{13}H_{19}N + 2 HCl + PtCl_4$. Krystalle (SCH.).

Jodmethylat, Dimethyl-[β-allyl-äthyl]-benzyl-ammoniumjodid $C_{14}H_{22}NI = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2)I$. *B.* Aus des-Methylbenzylpiperidin und Methyljodid (SCHOTTEN, *B.* **15**, 424). — Krystalle. — Entwickelt beim Erhitzen Benzyljodid. Die aus dem Jodmethylat durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Base liefert bei der Destillation Piperylen (Bd. I, S. 251) und wenig Benzylalkohol, außerdem wahrscheinlich Dimethylbenzylamin und des-Methylbenzylpiperidin.

Cyclohexylbenzylamin $C_{13}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexanon, Benzylamin und Ameisensäure bei 4-stdg. Erhitzen auf 150° (WALLACH, *A.* **343**, 63). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 281—282°. — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Tafeln (aus Wasser).

[3-Methyl-cyclohexyl]-benzylamin $C_{14}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Die beiden beschriebenen Präparate sind vielleicht Gemische von Diastereoisomeren.

a) Präparat aus Benzylamin. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 10 g Benzylamin mit 10 g rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15) und 15 ccm Ameisensäure auf 150° (WALLACH, *A.* **343**, 67). — Kp_{12}: 165—170°. D^{22}: 0,946. n_D^{22}: 1,5182.

b) Präparat aus Benzaldehyd. *B.* Aus 10 g Benzaldehyd, 25 g Formiat des linksdrehenden 3-Methyl-cyclohexylamins (S. 10) und 5 ccm Ameisensäure durch 3—4-stdg. Erhitzen auf 160° (WALLACH, *A.* **343**, 71). — Kp: oberhalb 300°; Kp_{14}: ca. 170°. D^{21}: 0,9454. n_D^{21}: 1,5180. — $C_{14}H_{21}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol).

Fenchylbenzylamin, Benzylfenchylamin $C_{17}H_{25}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch ca. $^1/_2$-stdg. Kochen von linksdrehendem Fenchylamin (S. 44) mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Zerlegen des entstandenen Hydrochlorids mit Alkali (WALLACH, GRIEPENKERL, *A.* **269**, 362). — Dickflüssig. Kp_{16}: 190—191°. D^{20}: 0,9735. — $C_{17}H_{25}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). — $2 C_{17}H_{25}N + 2 HCl + PtCl_4$. Rubinrote Krystalle (aus HCl-haltigem Alkohol).

Bornylbenzylamin, Benzylbornylamin $C_{17}H_{25}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* 50 g salzsaures Bornylamin (S. 45) in 300 ccm Alkohol werden mit 50 g Benzylchlorid und der berechneten Menge Natron 12 Stdn. erhitzt (FORSTER, *Soc.* **75**, 951). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{740}: 313—315°. D^{17}: 0,9818. $[\alpha]_D^{17}$: +82,2°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D$: +35,8° (in Alkohol; p = 1,7). — $2 C_{17}H_{25}N + 2 HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). Zersetzt sich bei 242°. Schwer löslich in Alkohol, leichter bei Zusatz von HCl.

Phenylbenzylamin, Benzylanilin $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von Benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Anilin im geschlossenen Rohr auf 160° (FLEISCHER, *A.* **138**, 225). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von N-Nitroso-N-benzyl-benzamid (S. 1072) auf Anilin (APITZSCH, *B.* **33**, 3523). Bei etwa 3-stdg. Erhitzen von 10 g Benzaldehyd, 15 g ameisensaurem Anilin und 10 ccm Ameisensäure (D: 1,2) auf 120—125° (WALLACH, *A.* **343**, 71). Entsteht neben Benzalchinaldin $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_9H_6N$ (Syst. No. 3090) beim Kochen von cis- oder trans-α.γ-Dianilino-α-butylen (S. 552) mit Benzaldehyd (EIBNER, *A.* **318**, 85). Aus Benzalanilin (S. 195) durch Reduktion, z. B. in alkoh. Lösung mit Natrium oder Natriumamalgam (O. FISCHER, *A.* **241**, 330), in siedendem Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig (FRANZEN, *J. pr.* [2] **72**, 218), in siedendem Isoamylalkohol mit Natriumisoamylat (DIELS, RHODIUS, *B.* **42**, 1074), ferner durch elektrolytische Reduktion in einem Gemisch von Eisessig und 78%iger Schwefelsäure (KNUDSEN, D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271) oder in natriumacetathaltigem verdünntem Alkohol bei 80° unter Verwendung von gesättigter Sodalösung als Anodenflüssigkeit (BRAND, *B.* **42**, 3461). Neben Benzylamin und Anilin bei der elektrolytischen Reduktion des Benzaldehyd-phenylhydrazons (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1513). Aus Thiobenzanilid (S. 269) mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1760).

Prismen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 264; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 150). F: 37—38° (BR.), 37° (TA., PF.), 36,5° (J.). Kp_{753}: 306—307° (BR.); Kp_{37}: 201—203° (TA., PF.). D^{14} (fest): 1,149 (J.). $D^{24,6}$ (flüssig): 1,0619; $D^{26,3}$ (flüssig): 1,0609 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293); D_{15}^{15} (flüssig): 1,0698; D_{25}^{25} (flüssig): 1,0647 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1209). $n_D^{24,6}$: 1,6118; $n_D^{26,3}$: 1,6111 (GL.). Molekularrefraktion und -dispersion: GL. Innere Reibung der Schmelze: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 654; innere Reibung geschmolzener Gemische mit Benzalanilin (B., *Ph. Ch.* **48**, 661). Magnetische Drehung: PE., *Soc.* **69**, 1245. Die Salze verlieren beim Behandeln mit Wasser einen Teil der Säure (FL.). — Benzylanilin liefert bei der Destillation durch ein rotglühendes Rohr Phenanthridin (Syst. No. 3088) und Acridin (Syst. No. 3088) neben einer primären Base (vielleicht p-Amino-diphenylmethan) (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 414). Durch Behandlung von Benzylanilin in Wasser mit Chromsäuregemisch (Höchster Farbw., D. R. P. 91503; *Frdl.* **4**, 129) oder in Aceton mit wäßr. Kalium-

permanganatlösung und Spaltung des entstandenen Benzalanilins mit verd. Mineralsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 92084; *Frdl.* **4**, 131) wird Benzaldehyd erhalten. Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entstehen: Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azoxybenzol und Benzoesäure (HÜBNER, *B.* **35**, 731). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 220° entsteht Thiobenzanilid und bei 250° Benzenylaminothiophenol (Syst. No. 4199) (WALLACH, *A.* **259**, 301). Benzylanilin gibt mit CS_2 in Gegenwart von Ammoniak das Ammoniumsalz der Phenyl-benzyl-dithiocarbamidsäure (S. 1056) (HELLER, *J. pr.* [2] **97**, 287). Beim Erwärmen mit Mercuriacetat in Alkohol erhält man p-Benzylaminophenylquecksilberacetat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 2355) (PRUSSIA, *G.* **27** I, 15; PESCI, *Z. a. Ch.* **15**, 221; vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038). Bei der Einw. von PCl_5 tritt Abspaltung von Benzylchlorid ein, welches zu einer sekundären Reaktion Veranlassung gibt (LEMOULT, *C. r.* **139**, 980). Liefert bei der Einw. von Allylbromid Dibenzylanilin neben nur wenig Allylbenzylanilin (WEDEKIND, *B.* **32**, 521). Umsetzung mit α-Bromfettsäure-estern und -bromiden: BISCHOFF, *B.* **31**, 2672. Gibt mit Oxalsäurediphenylester beim Erhitzen auf 110—130° unter 50 mm Druck, sowie beim Kochen in Benzollösung Oxalsäure-phenylester-phenylbenzylamid (S. 1048) (BISCHOFF, FRÖHLICH, *B.* **39**, 3979).

$C_{13}H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 214—216° (BRAND; O. FISCHER, *B.* **42**, 3462, Anm. 2). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther (FL.). — $C_{13}H_{13}N + HBr$. Krystalle (aus Chloroform); zersetzt sich bei 193° (BISCHOFF, FRUMKIN, *B.* **31**, 2676). — Oxalat $2C_{13}H_{13}N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Wasser und Alkohol). F: 155°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (FL.). — Rhodanid $C_{13}H_{13}N + CHNS$. F: 138° (WERNER, *Chem. N.* **95**, 249). — $C_{13}H_{13}N + CdCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, wird durch Wasser zersetzt (FL.). — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Blättchen. F: 155°; ziemlich leicht löslich in Wasser (BE., TR.).

[2.4.6-Trichlor-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-2.4.6-trichlor-anilin $C_{13}H_{10}NCl_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus Benzylanilin durch Chlorieren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180204; *C.* **1907** I, 682). — Kp_{21}: 225—227°.

[4-Nitroso-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-benzylanilin $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$ ist desmotrop mit Chinon-benzylimid-oxim $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : C_6H_4 : N \cdot OH$, S. 1042.

[2-Nitro-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-2-nitro-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit 2-Nitro-anilin (KEHRMANN, MESSINGER, *J. pr.* [2] **46**, 565). Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 241) und 2 Mol.-Gew. Benzylamin bei 150° (KEHRMANN, TICHWINSKI, *A.* **290**, 293). Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 2-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 247) in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Benzylamin auf 150° unter Druck (K., M.). — Rotgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 74—75°; leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren (K., M.).

[3-Nitro-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-3-nitro-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben 3-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) durch 3—4-stdg. Erhitzen von N-Benzyl-3.3′-dinitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit konz. Salzsäure auf ca. 100° im geschlossenen Rohr (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* **19**, 3251; *Soc.* **51**, 113). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 107°. — Hydrochlorid. Platten (aus wäßr. Salzsäure).

[4-Nitro-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-4-nitro-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch ca. 48-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und überschüssiger konz. Natronlauge bis nahe zum Sieden (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 779). Durch 10-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) mit Benzylamin auf 180° (KEHRMANN, TICHWINSKI, *A.* **290**, 294). Neben 4-Chlor-1-nitro-benzol durch 3—4-stdg. Erhitzen von N-Benzyl-4.4′-dinitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit konz. Salzsäure auf ca. 100° im geschlossenen Rohr (M., STREATFEILD, *B.* **19**, 3250; *Soc.* **51**, 113). — Goldgelbe Platten (aus verd. Alkohol). F: 147° (K., T.), 142—143° (M., ST.). Leicht löslich in Alkohol (M., ST.).

[2.4-Dinitro-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-2.4-dinitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Benzylamin und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) in siedendem Alkohol (MULDER, *R.* **25**, 111). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 363). F: 115—116° (M.). D°: 1,456 (J.). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Äther und warmem Alkohol, unlöslich in Petroläther (M.).

Methylphenylbenzylamin, Methylbenzylanilin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Erwärmen von Methylanilin mit Benzylchlorid auf dem Wasserbad und Zersetzen des entstandenen Hydrochlorids mit konz. Natronlauge (WEDEKIND, *B.* **32**, 519). — Kp: 305—306° (NOELTING, *J.* **1883**, 702); Kp_{60}: ca. 210° (W.). — Mit Brom in Eisessig entsteht Methyl-[4-brom-phenyl]-benzylamin (S. 1025) (EVERATT, *Soc.* **93**, 1236). Liefert bei der Einw. von Bromcyan auf dem Wasserbade Benzylbromid und Methylphenylcyanamid (S. 419) (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **35**, 1284). Liefert mit ω-Brom-acetophenon Methylphenyl-

benzylphenacylammoniumbromid (Syst. No. 1873) (W., *B.* **41**, 2804). — Findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen z. B. von Säuregrün (Syst. No. 1926) und einem Säureviolett (*Schultz, Tab.* No. 527).

Methyl-[4-brom-phenyl]-benzylamin, N-Methyl-N-benzyl-4-brom-anilin $C_{14}H_{14}NBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Methylbenzylanilin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (EVERATT, *Soc.* **93**, 1236). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 25°. Kp_{8-9}: 218—220°. Leicht löslich in Äther, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Beim Erhitzen mit überschüssigem CH_3I entsteht Trimethyl-[4-brom-phenyl]-ammoniumjodid.

Methyl-[4-nitroso-phenyl]-benzylamin, N-Methyl-N-benzyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-methylbenzylanilin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Aus 10 Tln. Methylbenzylanilin, gelöst in 50 Tln. absol. Alkohol, 10 Tln. Isoamylnitrit und 10 Tln. alkoh. Salzsäure bei 60° (BÖDDINGHAUS, *A.* **293**, 311). Aus Methylbenzylanilin, 30%iger Salzsäure und $NaNO_2$ unter Kühlung (GNEHM, SCHÖNHOLZER, *J. pr.* [2] **76**, 491). — Stahlblaue Krystalle (aus Benzol). F: 56° (B.), 52—53° (G., SCH.). — Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Methylbenzylamin und wenig Benzaldehyd (B.). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (G., SCH.).

Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-benzylamin, N-Methyl-N-benzyl-2.4-dinitro-anilin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) und Methylbenzylamin in siedendem Alkohol (MULDER, *R.* **25**, 109). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol); kurze braungelbe Prismen (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 364; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 153). F: 143—144° (M.). D^{10}: 1,404 (J.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, warmem Alkohol und warmem Eisessig, etwas schwerer in Chloroform und Äther (M.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure N-Methyl-2.4-dinitro-anilin neben wenig N-Benzyl-2.4-dinitro-anilin (M., *R.* **25**, 119).

Dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid erhält man aus Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (MICHLER, GRADMANN, *B.* **10**, 2078), das Bromid aus Dimethylanilin und Benzylbromid (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **43** [1910], 1306), das Jodid aus Dimethylanilin und Benzyljodid oder aus Methylbenzylanilin und Methyljodid (JONES, *Soc.* **93**, 1409); Bromid und Jodid entstehen auch bei der Einw. von Methylbromid bezw. Methyljodid auf Allylbenzylanilin (J., *Soc.* **97**, 1723; W., *B.* **39**, 483; vgl. W., *B.* **32**, 522, 3565). Zur Darstellung des Bromids oder Jodids bringt man molekulare Mengen von Methylbenzylanilin und Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur in Reaktion, erwärmt den entstandenen Krystallbrei noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, nimmt mit Wasser auf und fällt mit konzentrierter Kaliumbromid- bezw. Kaliumjodidlösung (W., *B.* **39**, 483). Die freie Base wurde gewonnen aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd (W., *B.* **32**, 3567; **39**, 483), aus dem Chlorid durch Behandeln mit Silbersulfat und Umsetzung des entstandenen Sulfats mit Barytwasser (M., G.). — Die freie Base ist sirupös, stark alkalisch; zerfällt bei der Destillation in Dimethylanilin und Benzylalkohol (M., G.).

Salze. Chlorid $C_{15}H_{18}N \cdot Cl$. Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser oder Alkohol) (M., G.). Prismen (aus Alkohol mit Äther). Letztere sind monoklin (sphenoidisch) (FOCK, *B.* **32**, 3567; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 158). Schmilzt wasserhaltig bei 110° (M., G.), wasserfrei bei 113—116° (Zers.) (W., *B.* **32**, 3567). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (M., G.). Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Bildung von Dimethylanilin und Benzylchlorid (M., G.). Bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 220—230° erfolgt Zerfall unter Bildung mehrerer Basen (M., G.). Reagiert in wäßr. Lösung nicht mit Silberoxyd, leicht aber mit Silbersulfat (M., G.). Beim Erhitzen mit Natriumphenolat auf ca. 300° entstehen Dimethylanilin und Phenyl-benzyl-äther (Bd. VI, S. 432) (E. v. MEYER, *C.* **1909 II**, 1801). Wird das Chlorid mit KCN auf 130—230° erhitzt, so entstehen Dimethylanilin und Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) (E. v. M.). Erhitzt man das Chlorid mit Rhodankalium auf 210—390°, so entstehen Dimethylanilin und Benzylsenföl (S. 1059) und Spuren von Benzylrhodanid (E. v. M.). Beim Erhitzen mit Natriumacetat entstehen Dimethylanilin und Benzylacetat, beim Erhitzen mit Kaliumbenzoat Dimethylanilin und Benzylbenzoat, beim Erhitzen mit p-toluolsulfinsaurem Kalium Dimethylanilin und p-Tolyl-benzyl-sulfon (Bd. VI, S. 455) (E. v. M.). — Bromid $C_{15}H_{18}N \cdot Br$. Tafeln (aus wenig lauwarmem Wasser oder Chloroform-Aceton). Monoklin (sphenoidisch) (FOCK, *B.* **32**, 3566; **39**, 483; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 158). Zersetzt sich bei 107—108° unter Bildung einer trüben, gegen 129° klar werdenden Schmelze (W., *B.* **39**, 484). Zeigt in Chloroformlösung geringe thermische Dissoziation (W., PASCHKE, *B.* **43** [1910], 1306, 1308). — Jodid $C_{15}H_{18}N \cdot I$. Prismen (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). Rhombisch (FOCK, *B.* **32**, 523; **39**, 483). F: 164—165° (Zers.) (JONES, *Soc.* **83**, 1409; W., *B.* **39**, 483, 484). Sublimiert im Vakuum unzersetzt (W., *B.* **35**, 767). 100 g der alkoh. Lösung enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 2,7 g (JONES, HILL, *Soc.* **91**, 2088). Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft, sowie beim Kochen mit Wasser partiell unter Abspaltung von Benzyljodid (W., *B.* **35**, 767). Bei der Einw. von CH_3I entsteht Trimethylphenylammoniumjodid

(J., H.). — Salz der Methylschwefelsäure (Bd. I, S. 283). Nadeln (aus Alkohol-Äther); F: 179—180° (W., *B.* **43**, 483 Anm.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{15}H_{18}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Nadeln (aus Chloroform + Petroläther); F: 189°; ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Essigester, Aceton, Petroläther; $[\alpha]_D$: +11,65° (in Wasser, 1,224 g in 35 ccm Lösung) (J., *Soc.* **83**, 1409). — Chloroaurat. Goldgelbe Nadeln (aus viel Wasser); sintert von 102° ab, schmilzt bei 105—107°; zersetzt sich gegen 180° unter Grünfärbung (W., *B.* **32**, 3568). — Chloroplatinat. Bräunlichgelbe Nadeln (aus viel Wasser); zersetzt sich bei 198—199° unter Grünfärbung (W., *B.* **32**, 3568).

Dimethyl-[4-brom-phenyl]-benzyl-ammoniumbromid $C_{15}H_{17}NBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_4Br)Br$. Zerfallsgeschwindigkeit in Chloroform und in Bromoform: v. HALBAN, *C.* **1910** I, 1570.

Äthylphenylbenzylamin, Äthylbenzylanilin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylanilin mit Benzylchlorid (FRIEDLAENDER, *B.* **22**, 588). Durch Erhitzen von Benzylanilin mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (F.). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{710}: 285—286° (geringe Zersetzung) (F.); Kp_{22}: 185,5—186,5° (SCHULTZ, BOSCH, *B.* **35**, 1292; SCHU., ROHDE, B., *A.* **334**, 236). $D^{15,5}$: 1,034 (SCHU., R., B.). Unlöslich in Wasser (F.), löslich in $5^1/_2$ Tln. Alkohol, mit den anderen gebräuchlichen organischen Mitteln in jedem Verhältnis mischbar (SCHU., R., B.). Ist nur sehr schwach basisch (VAUBEL, SCHEUER, *C.* **1905** I, 812). — Äthylbenzylanilin reagiert bei der Einw. nascierenden Broms (aus KBr, HCl und $KBrO_3$ in Eisessig) unter Abspaltung der Benzylgruppe und Bildung eines Tribromäthylanilins (V., SCHEU.). Mit salpetriger Säure entsteht N-Äthyl-N-benzyl-4-nitroso-anilin (SCHU., R., B.). Gibt bei höchstens +5° in konzentriert-schwefelsaurer Lösung mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure Äthyl-[3-nitro-benzyl]-anilin (S. 1063) und etwas Äthyl-[4-nitro-benzyl]-anilin (S. 1066), in der 4-fachen Menge Eisessig mit rauchender Salpetersäure N-Äthyl-N-benzyl-2.4-dinitro-anilin (s. u.) und in der 30-fachen Menge Eisessig mit rauchender Salpetersäure N-Äthyl-N-benzyl-4-nitro-anilin (s. u.) (SCHU., R., B.). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Äthylbenzylanilin bei 200° wird N-Äthyl-acetanilid gebildet (AUGER, *C. r.* **139**, 300). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und wasserentziehenden Mitteln erhält man 4.4'-Bis-äthylbenzylamino-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (F.). — Äthylbenzylanilin findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, so gewisser Marken von Säuregrün, Xylenblau, Patentblau (*Schultz, Tab.* No. 505, 508, 545); vgl. auch GEIGY & Co., D. R. P. 59811; *Frdl.* **3**, 115. — Pikrat $C_{15}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Kurze Säulen (aus Chloroform mit Petroläther). F: 116—117° (SCHU., R., B.). — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Salzsäure) (F.).

Äthyl-[4-nitroso-phenyl]-benzylamin, N-Äthyl-N-benzyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-äthylbenzylanilin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Aus Äthylbenzylanilin mit HCl in Wasser oder Alkohol und konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung (SCHULTZ, BOSCH, *B.* **35**, 1294; SCH., ROHDE, B., *A.* **334**, 238). — Stahlblaue Platten (aus verdunstendem Äther), gepulvert grün. F: 61—62°. — Liefert mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure N-Äthyl-N-benzyl-p-phenylendiamin (Syst. No. 1768). Spaltet beim Kochen mit starker Salzsäure Benzaldehyd ab. Gibt mit β-Naphthol einen rein blauen Oxazinfarbstoff, mit Phenol und Pyrogallussäure Farbstoffe der gleichen Klasse. — $C_{15}H_{16}ON_2 + HCl$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol durch Äther). F: 116° (Zers.); wird durch Wasser dissoziiert.

Äthyl-[2-nitro-phenyl]-benzylamin, N-Äthyl-N-benzyl-2-nitro-anilin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von Äthylbenzylamin mit 2-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 247) und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° (SCHULTZ, ROHDE, BOSCH, *A.* **334**, 252). — Hell rotbraunes Öl. — $2C_{15}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichweiße Krystalle (aus Alkohol). F: 176,5° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol.

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-benzylamin, N-Äthyl-N-benzyl-4-nitro-anilin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus einer Lösung von Äthylbenzylanilin in der 30-fachen Menge Eisessig durch rauchende Salpetersäure (SCH., R., B., *A.* **334**, 258). — Dunkelgelbe, blauschimmernde Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 63° nach vorherigem Erweichen. — Das durch Reduktion entstehende Amin gibt die Methylenblaureaktion.

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-benzylamin, N-Äthyl-N-benzyl-2.4-dinitro-anilin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus N-Äthyl-N-benzyl-4-nitroso-anilin in Eisessig durch verd. Salpetersäure (SCHULTZ, ROHDE, BOSCH, *A.* **334**, 256). Aus einer Lösung von Äthylbenzylanilin in der vierfachen Menge Eisessig durch rauchende Salpetersäure in wenig Eisessig (SCH., R., B.). Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) und Äthylbenzylamin in siedendem Alkohol (MULDER, *R.* **25**, 108). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Aceton). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 153). F: 71° (SCH., R., B.), 72—73° (M.), 73° (J.). D^{10}: 1,369 (J.). Schwer löslich in warmem Methylalkohol (M.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin und N-Benzyl-2.4-dinitro-anilin (M.).

Methyläthylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$.

a) dl-Methyläthylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das Bromid entsteht aus Methyläthylanilin und Benzylbromid (WEDEKIND, FRÖHLICH, *B.* **38**, 4439), das Jodid aus Methyläthylanilin und Benzyljodid (JONES, *Soc.* **83**, 1419; **85**, 224), sowie aus Methylbenzylanilin und Äthyljodid (J., *Soc.* **85**, 224) oder aus Äthylbenzylanilin und Methyljodid (J., *Soc.* **85**, 224; SCHULTZ, ROHDE, BOSCH, *A.* **334**, 237), das methylschwefelsaure Salz aus Äthylbenzylanilin und Dimethylsulfat (FRÖHLICH, *B.* **42**, 1584). Aus dem Jodid erhält man mit feuchtem Silberoxyd die freie Base (J., *Proceed. Cambridge Philos. Soc.* **14**, 377). — Salze. Bromid $C_{16}H_{20}N \cdot Br$. Prismen (aus Alkohol oder aus Alkohol mit Äther). F: 155° bis 156° (J., *Soc.* **85**, 231), 156—159° (Zers.) (W., FR., *B.* **38**, 4439). — Jodid $C_{16}H_{20}N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). Rhombisch-bisphenoidisch (?) (J., *Soc.* **85**, 232; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 155). F: 140,5° (Braunfärbung) (SCH., R., B.), 143° (FR., *B.* **42**, 1563), bei raschem Erhitzen 146—148° (J., *Soc.* **85**, 224). — Salz der Methylschwefelsäure (Bd. I, S. 283) $C_{16}H_{20}N \cdot O_3S \cdot O \cdot CH_3$. Prismen (aus Aceton-Äther). F: 120°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton (FR., *B.* **42**, 1565). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{16}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Krystalle; F: 180—181° (W., FR., *B.* **39**, 4440). Zerfällt bei der fraktionierten Krystallisation aus kaltem Formaldehyddiäthylacetal + Essigester (J., *Soc.* **83**, 1419; **85**, 225) oder aus kaltem Chloroform + Äther (W., FR., *B.* **38**, 4440) zum Teil (vgl. J., *C.* **1908** I, 1384) in die [d-Campher]-β-sulfonate der beiden enantiostereomeren Basen. — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 316). Zerfällt bei der fraktionierten Krystallisation aus kaltem Formaldehyddiäthylacetal + Essigester in die [l-Campher]-β-sulfonate der beiden enantiostereomeren Basen (J., *Soc.* **85**, 225). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{16}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. *B.* Durch Kochen des Bromids mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber in Essigester und wenig Alkohol (W., FR., *B.* **38**, 4439). Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 137° bis 138°; $[\alpha]_D^{20}$: +49,64° (0,5540 g in 20 ccm Wasser) (W., FR., *B.* **39**, 4439).

b) d-Methyläthylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat (sterisch noch nicht rein; vgl. JONES, *C.* **1908** I, 1384) wird aus dem Salz der dl-Base (s. o.) durch fraktionierte Krystallisation aus kaltem Formaldehyddiäthylacetal + Essigester (JONES, *Soc.* **83**, 1419; **85**, 225), besser durch fraktioniertes Fällen aus kaltem Chloroform mit Äther (WEDEKIND, FRÖHLICH, *B.* **39**, 4440) erhalten; es liefert mit KI in konz. wäßr. Lösung das Jodid (J., *Soc.* **83**, 1419; W., FR.). — Salze. Jodid $C_{16}H_{20}N \cdot I$ (sterisch nicht einheitlich; vgl. J., *C.* **1908** I, 1384). Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (?) (J., *Soc.* **85**, 232; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 155). F: 143—144° (Zers.) (W., FR.), bei raschem Erhitzen 146—148° (J., *Soc.* **85**, 227). $[\alpha]_D$: +41,41° (in Alkohol, 0,1834 g in 25 ccm Lösung), +56,49° (in Chloroform, 0,1540 g in 25 ccm frisch hergestellter Lösung); die Lösung in Chloroform wird bei ca. 36-stdg. Stehen inaktiv (W., FR.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{16}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Prismen (aus Formaldehyddiäthylacetal + Essigester). F: 180—181°; leicht löslich in Formaldehyddiäthylacetal, sehr wenig in Aceton und Essigester (J., *Soc.* **85**, 225). $[\alpha]_D$: +25,40° (in Wasser, 0,8110 g in 25 ccm Lösung) (W., FR.). Drehungsvermögen in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 286.

c) l-Methyläthylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das saure d-Tartrat wird durch ca. 20-maliges Umkrystallisieren des aus der dl-Base und 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure in wäßr. Lösung entstandenen Salzes aus ca. 60° warmem Alkohol erhalten; es liefert mit NaI in Wasser das Jodid (JONES, *Proceed. Cambridge Philos. Soc.* **14**, 377; *C.* **1908** I, 1384). Das [l-Campher]-β-sulfonat wird (sterisch nicht einheitlich; vgl. J., *C.* **1908** I, 1384) aus dem [l-Campher]-β-sulfonat der inakt. Base (s. o.) durch fraktionierte Krystallisation aus Formaldehyddiäthylacetal + Essigester erhalten (J., *Soc.* **85**, 225). — Salze. Bromid $C_{16}H_{20}N \cdot Br$ (sterisch nicht einheitlich; vgl. J., *C.* **1908** I, 1384). *B.* Aus dem entsprechenden Jodid (s. u.) in Alkohol mit AgBr (J., *Soc.* **85**, 231). Prismen (aus Alkohol); F: 155—156°; linksdrehend. — Jodid $C_{16}H_{20}N \cdot I$. Das durch Umsetzen des sauren d-Tartrats mit wäßr. NaI erhaltene Präparat zeigt Schmelzpunkt 149—150°; $[\alpha]_D$: ca. —109° (in Chloroform); die Lösung in Chloroform wird beim Stehen inaktiv (J., *C.* **1908** I, 1384). Das durch Umsetzen des [l-Campher]-β-sulfonats (s. u.) mit wäßr. KI erhaltene, schwach linksdrehende Präparat bildet Prismen (aus Alkohol); rhombisch bisphenoidisch (?) (J., *Soc.* **85**, 232; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 155). F: 146—148° (bei raschem Erhitzen) (J., *Soc.* **85**, 228). — Saures d-Tartrat $C_{16}H_{20}N \cdot C_4H_5O_6 + 2H_2O$. Krystalle. F: 90—93°; $[\alpha]_D$: ca. —59° (in Wasser); löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in anderen organischen Mitteln (JONES, *C.* **1908** I, 1384). — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 316) $C_{16}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$ (sterisch nicht einheitlich; s. o.). Prismen (aus Formaldehyddiäthylacetal + Essigester); F: 180° bis 181°; linksdrehend; sehr wenig löslich in Essigester und Aceton (J., *Soc.* **85**, 225).

Diäthylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Diäthylanilin und Benzylbromid (WEDEKIND, PASCHKE,

B. **43** [1910], 1306). — Bromid $C_{17}H_{22}N\cdot Br$. Zerfällt in Chloroformlösung in Diäthylanilin und Benzylbromid (W., P.). Über das bei diesem Zerfall sich einstellende Gleichgewicht vgl. v. Halban, *B.* **41**, 2419. — Jodid $C_{17}H_{22}N\cdot I$. *B.* Aus dem Bromid mit KI (W., P., *B.* **43**, 1308). Zerfall in Chloroformlösung: W., P.

Methylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$.

a) dl-Methylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das Bromid entsteht aus Methylpropylanilin und Benzylbromid, das Jodid aus Methylpropylanilin und Benzyljodid bei gewöhnlicher Temperatur oder durch 10-stdg. Erhitzen von Methylbenzylanilin mit Propyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (Wedekind, Fröhlich, *B.* **38**, 3442). — Salze. Bromid $C_{17}H_{22}N\cdot Br$. Prismen (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei 173—174° (W., F., *B.* **38**, 3443). Leitfähigkeit in Wasser und Alkohol und Verteilung zwischen Wasser und Chloroform: W., Paschke, *Ph. Ch.* **73** [1910], 127. Kinetik des Zerfalls in Chloroform: W., P. — Jodid $C_{17}H_{22}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol), sechsseitige Tafeln (aus Alkohol-Äther). Färbt sich bei 140° gelb, schmilzt gegen 147° unter Zersetzung (W., F., *B.* **38**, 3442); F: 167° (Zers.) (Thomas, Jones, *Soc.* **89**, 287). Schwer löslich in Äther, Ligroin, Aceton, Essigester, Benzol, leicht in Chloroform, Eisessig, warmem Alkohol und Wasser (W., F., *B.* **38**, 3442). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{17}H_{22}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des Jodids mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber in alkoholhaltigem Essigester (W., F., *B.* **38**, 3443). Tafeln (aus Essigester-Alkohol). F: 179° (W., F.), 188° (Thomas, Jones, *Soc.* **88**, 287). Schwer löslich in Äther, Aceton, Essigester, löslich in Benzol und siedendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform (W., F.).

b) d-Methylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Man kocht dl-Methylpropylphenylbenzylammoniumbromid mit 1 Mol.-Gew. α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber mehrere Stunden in alkoholhaltigem Essigester, filtriert heiß, engt das Filtrat ein und versetzt mit Äther, worauf ein im wesentlichen aus l-Methylpropylphenylbenzylammonium-α-brom-[d-campher]-π-sulfonat bestehendes Salz auskrystallisiert; das in der Mutterlauge verbleibende Salz liefert in konz. wäßr. Lösung mit KI ein optisch nicht völlig reines d-Methylpropylphenylbenzylammoniumjodid (E. Wedekind, Fröhlich, *B.* **38**, 3444, 3446). — Salze. Fluorid. *B.* Aus der d-Base und verd. Fluorwasserstoffsäure; rechtsdrehend; ist optisch beständig in Chloroformlösung (E. W., *B.* **39**, 479). — Chlorid. $[\alpha]_D^{25}$: +133,3° (0,1801 g in 20 ccm Chloroform); Dissoziation und Autoracemisierung in Chloroform: E. Wedekind, O. Wedekind, Paschke, *B.* **41**, 1031. — Bromid. $[\alpha]_D^{25}$: +120,0° (0,1799 g in 30 ccm Chloroform); Dissoziation und Autoracemisierung in Chloroform: E. W., O. W., P. — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{25}$: +86,74° (0,1003 g in 20 ccm Alkohol) (E. W., F., *B.* **38**, 3446); $[\alpha]_D^{25}$: +91,91° (0,2040 g in 30 ccm Chloroform) (E. W., O. W., P.). Dissoziation und Autoracemisierung in Chloroform: E. W., *Z. El. Ch.* **12**, 331; *B.* **39**, 479; E. W., O. W., P., *B.* **41**, 1031; E. W., P., *B.* **41**, 2662; *Ph. Ch.* **73**, 119. — Nitrat $C_{17}H_{22}N\cdot NO_3$. *B.* Aus dem Jodid und $AgNO_3$ in Alkohol; Krystalle (aus Alkohol-Äther); zersetzt sich bei 170°; $[\alpha]_D$: +114° (0,7 g in 25 ccm Chloroform); die Drehung nimmt auch bei längerem Stehen in Chloroformlösung nicht ab (E. W., *B.* **39**, 478).

c) l-Methylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* des rohen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonats s. o. bei der d-Form; man reinigt das Salz durch wiederholte Krystallisation aus Essigester-Alkohol (E. Wedekind, Fröhlich, *B.* **38**, 3444) oder aus Essigester (Thomas, Jones, *Soc.* **88**, 287). Es liefert in konz. wäßr. Lösung mit KBr das Bromid (E. W., *B.* **39**, 479), mit KI das Jodid (E. W., Fr., *B.* **38**, 3445). Aus dem Bromid erhält man in Methylalkohol mit Ag_2O die freie Base (E. Wedekind, O. Wedekind, Paschke, *B.* **41**, 1030). — Die freie Base unterliegt in Chloroformlösung der Autoracemisierung (E. W., *Z. El. Ch.* **12**, 330 Anm.). — Salze. Chlorid $C_{17}H_{22}N\cdot Cl$. *B.* Aus der Base mit HCl (E. W., O. W., P.). Kryställchen (aus Alkohol-Aceton mit Äther); zersetzt sich bei 174—175°; $[\alpha]_D$: —143,8° (0,0925 g in 20 ccm Chloroform); die Chloroformlösung wird beim Stehen langsamer als die des Bromids inaktiv (E. W., O. W., P.; vgl. E. W., *B.* **38**, 479). — Bromid $C_{17}H_{22}N\cdot Br$. Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (Fock, *B.* **39**, 476; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 156). $[\alpha]_D$: —114° (in Chloroform) (E. W., *B.* **38**, 479). Erleidet in Chloroform (E. W., *B.* **38**, 479) oder Bromoform (E. W., O. W., P.) Autoracemisierung, und zwar langsamer als das Jodid. — Jodid $C_{17}H_{22}N\cdot I$. Prismen (aus verdunstendem Alkohol oder Aceton). Rhombisch (bisphenoidisch) (Fock, *B.* **38**, 475; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 156). Zersetzt sich bei 149—150° (E. W., Fr., *B.* **38**, 3446). 20 ccm Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 0,1 g des Jodids (E. W., Fr., *B.* **38**, 3445). $[\alpha]_D^{25}$: —96,47° (0,0933 g in 20 ccm Alkohol), —102° (0,103 g in 20 ccm Chloroform) (E. W., Fr., *B.* **38**, 3445). Der Drehungswert in Chloroform sinkt infolge Autoracemisierung schon innerhalb weniger Stunden fast auf 0° (E. W., Fr., *B.* **38**, 3444). Kinetik der Autoracemisierung in Chloroform: E. W., *Z. El. Ch.* **12**, 330. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{17}H_{22}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Nadeln (aus Essigester). F: 148° (Zers.) (Thomas, Jones, *Soc.*

99, 287). Leicht löslich in Chloroform; zeigt in Chloroform keine Autoracemisierung (E. W., Fr., *B.* **38**, 3441). $[\alpha]_D$: —4,36° (0,295 g in 15,118 g wäßr. Lösung) (Th., J.).

Isopropylphenylbenzylamin, Isopropylbenzylanilin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Benzylchlorid mit Isopropylanilin im geschlossenen Rohr auf 110—120° (v. Braun, Schwarz, *B.* **35**, 1282). — Geruchloses Öl. Kp_{10}: 177—178°. — Bei der Einw. von Bromcyan auf dem Wasserbade entsteht bromwasserstoffsaures Isopropylbenzylanilin, Benzylbromid und eine bei 140—160° unter Zersetzung siedende Substanz. — Hydrochlorid. F: 184°. — $C_{16}H_{19}N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol-Äther oder aus Wasser). F: 174°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 138—140°. — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 186°.

Methylisopropylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)[CH(CH_3)_2](C_6H_5) \cdot OH$.

a) dl-Methylisopropylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das Jodid entsteht aus äquimolekularen Mengen Methylisopropylanilin und Benzyljodid (Thomas, Jones, *Proceed. Cambridge Philos. Soc.* **13**, 33; *C.* **1905** I, 926; *Soc.* **89**, 288); es liefert in 50%igem Alkohol mit feuchtem Silberoxyd die freie Base (Homer, *Proceed. Cambridge Philos. Soc.* **14**, 196; *C.* **1907** II, 798). — Läßt sich durch Überführung in das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat und fraktionierte Krystallisation desselben aus Chloroform, Aceton, Essigester oder Wasser in die optisch aktiven Komponenten spalten (Th., J.). Versuche zur Spaltung in die aktiven Komponenten mittels d-Weinsäure: H., *C.* **1907** II, 798. — Salze. Jodid $C_{17}H_{22}N \cdot I$. Prismen (aus Methylalkohol). Monoklin (Dain, *Soc.* **89**, 290). F: 133° (Th., J.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315). *B.* Aus dem Jodid und [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber in siedendem Essigester (Th., J., *Soc.* **89**, 288). Tafeln (aus Essigester); F: 174—175°.

b) l-Methylisopropylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Man kocht inaktives Jodid mit 1 Mol.-Gew. α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber in Essigester und filtriert heiß; aus dem Filtrat krystallisiert beim Abkühlen ein Salz (Prismen, schmilzt bei 184° unter Zersetzung), aus dem sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigester l-Methylisopropylphenylbenzylammonium-α-brom-[d-campher]-π-sulfonat abscheiden läßt; das in der Mutterlauge verbleibende, nicht krystallisierende Salz liefert mit KI in konz. wäßr. Lösung ein optisch nicht reines d-Jodid (Thomas, Jones, *Soc.* **89**, 288, 292). — Salze. Jodid. *B.* Aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat in wäßr. Lösung mit KI (Th., J.). Prismen (aus Alkohol). Tetragonal (Dain, *Proceed. Cambridge Philos. Soc.* **13**, 34; *C.* **1905** I, 927; *Soc.* **89**, 291). F: 132° (Zers.); $[\alpha]_D$: —116,2° (in Alkohol, 0,103 g in 12,933 g Lösung), —138,2° (in Chloroform, 0,110 g in 21,192 g Lösung); die Lösung in Chloroform wird langsam inaktiv (Th., J.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{17}H_{22}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle (aus Essigester). $[\alpha]_D$: —22,5° (0,183 g in 12,49 g wäßr. Lösung) (Th., J.). Drehung in wäßr. Lösung für verschiedene Temperaturen: Th., J.

Methylbutylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$.

a) dl-Methylbutylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das Bromid entsteht aus Methylbutylanilin und Benzylbromid, das Jodid aus Methylbutylanilin und Benzyljodid (Fröhlich, Wedekind, *B.* **40**, 1648). — Salze. Bromid $C_{18}H_{24}N \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol); zersetzt sich bei 157—158° (F., W.). — Jodid $C_{18}H_{24}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol); zersetzt sich bei 140—141° (F., W.).

b) l-Methylbutylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat wird durch Umsetzung des inakt. Bromids mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber in siedendem alkoholhaltigem Essigester und fraktionierte Krystallisation des entstandenen Salzes (F: 159° unter Zers.) aus Chloroform + Äther als schwerer löslicher Anteil erhalten (Fröhlich, Wedekind, *B.* **40**, 1649). — Salze. Jodid. *B.* Aus dem [d-Campher]-β-sulfonat und KI; $[\alpha]_D^{20}$: —83,66° (0,1793 g in 25 ccm Alkohol), —90,61° (0,193 g in 25 ccm Chloroform); die Geschwindigkeit der Autoracemisierung (vgl. dazu W., Paschke, *Ph. Ch.* **73** [1910], 118; *B.* **43** [1910], 1305) in Chloroform ist gering (F., W.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{18}H_{24}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Schmilzt höher als das unfraktionierte Salz; $[\alpha]_D^{20}$: —41,97° (0,7652 g in 25 ccm Wasser) (F., W.).

Methyl-butyl-[4-brom-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{24}ONBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(C_6H_4Br) \cdot OH$.

a) dl-Methyl-butyl-[4-brom-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* Das Jodid wird aus N-Methyl-N-butyl-4-brom-anilin und 1 Mol.-Gew. Benzyljodid bei 20-stdg. Stehen erhalten (Everatt, *Soc.* **93**, 1234). — Jodid $C_{18}H_{23}BrN \cdot I$. Krystallpulver (aus Alkohol mit Äther). F: 135—136° (bei raschem Erhitzen).

b) l-Methyl-butyl-[4-brom-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat wird durch Umsetzung des inakt. Jodids mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber und fraktionierte Krystallisation des entstandenen Salzes aus Aceton + Äther

erhalten (EVERATT, *Soc.* **93**, 1234). — Salze. Jodid. *B.* Aus dem [d-Campher]-β-sulfonat in Wasser mit KI. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 137—138° (bei raschem Erhitzen). $[\alpha]_D^{14}$: —76,89° (0,1172 g in 13,2110 g Alkohol). Die Lösung in Chloroform wird bald inaktiv. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{18}H_{23}BrN \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Blättchen (aus heißem Aceton mit Äther). F: 174—175° (bei raschem Erhitzen). Sehr wenig löslich in Aceton. $[\alpha]_D^{15}$: —45,90° (0,2442 g in 12,8178 g Wasser). Drehung bei verschiedenen Temperaturen: E.

Methylisobutylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](C_6H_5) \cdot OH$.

a) dl-Methylisobutylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Bromid und Jodid entstehen aus Methylisobutylanilin und Benzylbromid bezw. Benzyljodid (WEDEKIND, FRÖHLICH, *B.* **38**, 3935). — Salze. Bromid $C_{18}H_{24}N \cdot Br$. Prismen (aus wenig Alkohol + Äther); zersetzt sich bei 167° (W., FR.). — Jodid $C_{18}H_{24}N \cdot I$. Sechsseitige Prismen (aus Alkohol mit Äther). F: 130—131° (Zers.) (W., FR.), 148° (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 292). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{18}H_{24}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Stäbchen (aus Essigester + Alkohol), Krystalle (aus Aceton). F: 168° (W., FR.), 181° (TH., J.). $[\alpha]_D^{25}$: +10,54° (0,3603 g in 10 ccm Wasser) (W., FR.). Läßt sich durch wiederholtes Umlösen aus Essigester (W., FR.), Aceton, Methylal + Petroläther oder Chloroform + Petroläther (TH., J.) nicht zerlegen; durch häufiges Umkrystallisieren aus Methylformiat wird ein geringer Anstieg der Drehung erreicht (W., FR.).

b) l-Methylisobutylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat wird durch Umsetzung des inaktiven Bromids bezw. Jodids mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber in siedendem alkoholhaltigem Essigester (WEDEKIND, FRÖHLICH, *B.* **38**, 3936) bezw. siedendem Aceton (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 293) und fraktionierte Krystallisation des erhaltenen Salzes aus Essigester-Alkohol unter Zusatz von Äther (W., FR.) oder aus Wasser (TH., J.) als schwerer löslicher Anteil erhalten. — Die freie Base erleidet in Chloroformlösung Autoracemisation (W., *B.* **39**, 480). — Salze. Jodid. *B.* Aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat in wenig Wasser mit KI (W., FR.). Prismen (aus verdunstendem Alkohol oder Aceton). Rhombisch (bisphenoidisch) (FOCK, *B.* **39**, 475; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 157). Zersetzt sich bei 130—131° (W., FR.). $[\alpha]_D$: —99,2° (in Alkohol, 0,062 g in 12,0 g Lösung), —96,0° (in Chloroform, 0,1165 g in 22,078 g Lösung) (TH., J.). In Chloroformlösung tritt rasch Autoracemisation ein, so daß in diffusem Licht die Drehung bereits nach 1 Stde. auf ca. $^2/_3$ des Anfangswerts zurückgegangen ist (W., FR.). Kinetik der Autoracemisation bezw. Dissoziation in Chloroform: W., *Z. El. Ch.* **12**, 332; W., PASCHKE, *Ph. Ch.* **73** [1910], 119; *B.* **43** [1910], 1305. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{18}H_{24}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Prismen (aus Wasser). F: 180°; $[\alpha]_D$: —8,99° (in Wasser, 0,134 g in 18,526 g Lösung) (TH., J.).

Methyl-[d-amyl]-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3](C_6H_5) \cdot OH$. Die Salze bilden 2 diastereoisomere, als α- und β-Formen unterschiedene Reihen. — *B.* Durch Einw. von Benzyljodid auf Methyl-[d-amyl]-anilin (S. 169) entsteht ein Gemisch der diastereoisomeren Jodide, aus dem sich durch Umsetzung mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber in siedendem Aceton oder Essigester und wiederholte Krystallisation des abgeschiedenen Salzes aus Aceton das [d-Campher]-β-sulfonat der β-Reihe isolieren läßt; aus den Mutterlaugen erhält man durch Wiederumsetzen mit KI, Behandeln des entstandenen Jodids mit [l-campher]-β-sulfonsaurem Silber und Krystallisation des abgeschiedenen Salzes aus Aceton + Petroläther, schließlich aus Essigester oder Aceton das [l-Campher]-β-sulfonat der α-Reihe (JONES, *Soc.* **87**, 141; vgl. *C.* **1904** II, 952).

Salze des α-[Methyl-(d-amyl)-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyds]. Jodid. Krystalle (aus kaltem Alkohol). F: 144—145°. 100 g Alkohol lösen bei 15° 1,48 g. $[\alpha]_D$: +59,0° (in Alkohol, 0,150 g in 12,400 g Lösung), +65° (in Chloroform, 0,136 g in 15,737 g Lösung); das Drehvermögen der Chloroform-Lösung fällt infolge Bildung des β-Jodids bis zu $[\alpha]_D$: +2,75°. — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 316) $C_{19}H_{26}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Prismen (aus Essigester oder Aceton). F: 161—161,5°. $[\alpha]_D$: +49,4° (in Wasser, 0,182 g in 12,157 g Lösung).

Salze des β-[Methyl-(d-amyl)-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyds]. Jodid. Krystalle (aus kaltem Alkohol). F: 131—132°. 100 g Alkohol lösen bei 15° 2,1 g. $[\alpha]_D$: —15,8° (in Alkohol, 0,169 g in 9,240 g Lösung), —18,8° (in Chloroform, 0,217 g in 17,696 g Lösung); das Drehvermögen der Lösung in Chloroform ändert sich infolge Umwandlung in das α-Jodid, bis bei $[\alpha]_D$: +2,78° Gleichgewicht hergestellt ist. — Salz der d-Campher-β-sulfonsäure $C_{19}H_{26}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Prismen (aus Aceton), die 1 Mol. Aceton enthalten; beginnt sich bei 130° blau zu färben und schmilzt bei 150—152° zu einer blauen Flüssigkeit. α^D: —0,02° (in 4,5%iger wäßr. Lösung, l = 20 cm).

Methylisoamylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{19}H_{27}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2](C_6H_5)\cdot OH$.

a) dl-Methylisoamylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das Jodid entsteht aus Methylisoamylanilin und Benzyljodid (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 294; vgl. *C.* **1905** I, 927). — Salze. Jodid $C_{19}H_{26}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (bei raschem Erhitzen). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315). *B.* Aus dem Jodid und [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber in siedendem Aceton. Krystalle (aus Aceton). Wird beim Umkrystallisieren aus Aceton in die optischen Komponenten zerlegt. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). Platten (aus Aceton + Formaldehyddiäthylacetal). F: 179—180°.

b) l-Methylisoamylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat (s. u.) wird durch öfteres Umkrystallisieren des Salzes der inakt. Base aus Aceton erhalten (TH., J.). — Salze. Jodid. *B.* Aus dem [d-Campher]-β-sulfonat der l-Base und KI in wäßr. Lösung. Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156° (bei raschem Erhitzen). $[\alpha]_D$: —87,0° (in Alkohol, 0,147 g in 11,067 g Lösung), —100° (in Chloroform, 0,1340 g in 18,519 g Lösung). Die Lösung in Chloroform wird langsam inaktiv. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{19}H_{26}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Krystalle (aus Aceton). F: 179—180°. $[\alpha]_D$: —47,2° (in Wasser, 0,120 g in 12,585 g Lösung). Drehung für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen: TH., J., *Soc.* **89**, 296.

Allylphenylbenzylamin, Allylbenzylanilin $C_{16}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Dibenzylamin durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von Allylanilin mit Benzylchlorid auf 100° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (WEDEKIND, *B.* **32**, 521). Besser behandelt man Allylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzyljodid bei Zimmertemperatur (W., *B.* **38**, 3791 Anm. 2). — Schwer bewegliches, fast farbloses Öl von eigentümlichem Geruch. Kp_{42}: 215—225° (W., *B.* **32**, 521); Kp_{15}: 184—185° (W., *B.* **36**, 3791 Anm. 2); Kp_{14}: 178° (HANTZSCH, HORN, *B.* **35**, 885). — Bei der Einw. von Methyljodid bildet sich unter Verdrängung der Allylgruppe Dimethylphenylbenzylammoniumjodid (S. 1025) (W., *B.* **39**, 482). Liefert bei der Einw. von Bromcyan in der Kälte Allylbromid und Phenylbenzylcyanamid (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **35**, 1284). — $C_{16}H_{17}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol-Äther). F: 220—221° (W., *B.* **32**, 521), 215—216° (HA., HO.). Löslich in heißem Wasser und in den meisten organischen Mitteln mit Ausnahme von Äther und Ligroin (W., *B.* **32**, 521).

Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)(C_6H_5)\cdot OH$.

a) dl-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das Bromid entsteht aus Methylbenzylanilin und Allylbromid oder aus Methylallylanilin und Benzylbromid (E. WEDEKIND, *B.* **32**, 525, 3561), das Jodid aus Methylbenzylanilin und Allyljodid oder aus Methylallylanilin und Benzyljodid (W., *B.* **32**, 519, 525). Aus dem Jodid erhält man in warmer wäßr. Lösung mit Silberoxyd die freie Base (W., *B.* **32**, 520, 3563). — Salze. Chlorid. $C_{17}H_{20}N\cdot Cl$. *B.* Wird durch Übersättigen einer wäßr. Lösung der freien Base mit konz. Salzsäure und Eindampfen im Vakuum erhalten (W., *B.* **32**, 3563). Spieße (aus Alkohol + Äther). Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *B.* **32**, 3563; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 157). F: 152° bis 154°; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in den meisten organischen Mitteln, unlöslich in Ligroin und Äther (W., *B.* **32**, 3563). Die anfangs neutrale wäßrige Lösung wird beim Kochen trüb und nimmt saure Reaktion an (W., *B.* **32**, 3563). Entfärbt Bromwasser und zerstört $KMnO_4$ (HANTZSCH, HORN, *B.* **35**, 886). — Bromid $C_{17}H_{20}N\cdot Br$. Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *B.* **32**, 3562; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 157). F: 161—163° (Zers.); leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol und warmem Wasser (W., *B.* **32**, 3562). Die heiße wäßrige Lösung riecht nach Benzylbromid (W., *B.* **32**, 3564). Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: WEDEKIND, PASCHKE, *Ph. Ch.* **73** [1910], 127. Wird in Chloroformlösung zum Teil in tertiäres Amin und Bromkohlenwasserstoff gespalten (v. HALBAN, *Z. El. Ch.* **13**, 57). Dissoziation in Chloroformlösung, in Bromoformlösung und in Tetrachloräthanlösung bei verschiedenen Temperaturen: v. H., *B.* **41**, 2418. Geschwindigkeit der Dissoziation in verschiedenen Lösungsmitteln: W., PA., *B.* **41**, 2661. Physiologische Wirkung: KOBERT, *Ph. Ch.* **45**, 246. — Jodid $C_{17}H_{20}N\cdot I$. Spieße (aus $50^0/_0$igem Alkohol), gefiederte Krystalle (aus Alkohol + Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (FOCK, *B.* **32**, 520; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 158). F: 140—142° (Zers.); schwer löslich in Chloroform, Ligroin, Äther, Aceton, kaltem Alkohol und kaltem Wasser (W., *B.* **32**, 520). Zerfällt beim Destillieren unter vermindertem Druck, sowie bei längerem Kochen mit Wasser partiell in Methylallylanilin und Benzyljodid (W., *B.* **35**, 766). Dissoziation in Chloroformlösung: v. HALBAN, *Z. El. Ch.* **13**, 57. — Nitrat $C_{17}H_{20}N\cdot NO_3$. *B.* Aus dem Jodid mit $AgNO_3$ in heißem Alkohol. Farblose Nadeln (aus feuchtem Aceton); F: 153—154° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Wasser (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 836). Beim Destillieren mit ca. $33^0/_0$iger Salpetersäure enthält das Destillat Ameisensäure (HANTZSCH, HORN, *B.* **35**, 887). — Chloroaurat. Gelbe

Nädelchen (aus viel Wasser); F: 90—94° (W., *B.* **32**, 3565). — $2C_{17}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Nädelchen (aus viel Wasser) (W., *B.* **32**, 3564).

b) d-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat wird als schwerer löslicher Anteil erhalten, wenn man das inakt. Jodid in siedendem Aceton + Essigester mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber umsetzt und das nach Filtration vom AgI und Eindampfen der Lösung zurückbleibende Salzgemisch fraktioniert aus Aceton krystallisiert (POPE, PEACHEY, *C. r.* **128**, 767; *Soc.* **75**, 1128) oder mit trocknem Essigester extrahiert, wobei fast reines Salz der d-Base zurückbleibt (PO., HARVEY, *Soc.* **79**, 828). Am besten bewirkt man die Umsetzung des inakt. Jodids mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber in siedendem Aceton, extrahiert den nach Abdestillieren des Acetons und mehrtägigem Stehen unter Abschluß von Feuchtigkeit und Luft fest gewordenen Rückstand im SOXHLETschen Extraktionsapparat mit Essigester und reinigt das aus der Essigesterlösung ausgeschiedene d-Salz durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Aceton (HA., *Soc.* **87**, 1482). Aus dem Cemphersulfonat erhält man mit wäßr. KI das Jodid (PO., PEA.), aus diesem in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Silberoxyd die freie Base (E. WEDEKIND, *B.* **38**, 1839). — Die freie Base zeigt in wäßrig-alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{18}$: +75,53° (c = 0,7944); sie racemisiert sich in wäßrig-alkoholischer Lösung weder beim Stehen oder Belichten noch beim Erwärmen (E. W., *B.* **38**, 1839). — Salze. Bromid $C_{17}H_{20}N \cdot Br$. *B.* Aus dem [d-Campher]-β-sulfonat und KBr (PO., PEA.). Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (PO., HA.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 157). F: 165—167° (PO., HA.). $[\alpha]_D^{16,5}$: +64,1° (in Chloroform, 0,1237 g in 25 ccm Lösung) (PO., HA.); $[\alpha]_D$: +68,6° (in Alkohol, 0,1454 g in 15 ccm Lösung) (PO., PEA.). Autoracemisierung und Dissoziation in Chloroformlösung: E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **41**, 1033. — Jodid $C_{17}H_{20}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (PO., PEA.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 158). F: 147° (Zers.) (PO., HA.; HA., *Soc.* **87**, 1485). $[\alpha]_D^{14}$: +56,7° (in Chloroform, 0,2775 g in 25 ccm Lösung) (HA.). In heißem Alkohol sehr viel schwerer löslich als das inakt. Jodid; wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise racemisiert (HA.). Autoracemisierung und Dissozation in Chloroform: E. W., *Ph. Ch.* **45**, 241; *Z. El. Ch.* **12**, 330; **13**, 59; v. HALBAN, *Z. El. Ch.* **13**, 57; E. W., O. W., PA. *B.* **41**, 1033; E. W., PA., *Ph. Ch.* **73** [1910], 118. — Nitrat $C_{17}H_{20}N \cdot NO_3$. *B.* Aus dem Jodid und $AgNO_3$ in siedendem Alkohol + Aceton (PO., HA.). Nadeln (aus warmem Aceton mit Äther); F: 164—165°; $[\alpha]_D^{11,5}$: +55,2° (in Wasser, 0,1956 g in 25,1 ccm Lösung); viel leichter löslich als das inakt. Nitrat (PO., HA.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{17}H_{20}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Blättchen (aus Aceton). F: 171—173° (PO., HA.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton, schwer in Essigester (PO., PEA.). $[\alpha]_D^{14}$: +46,6° (in Wasser, 0,2065 g in 25 ccm Lösung) (PO., HA.); $[\alpha]_D^{15}$: +45,4° bezw. +46,0° bezw. +47,0° (in Wasser, p = 5,93 bezw. = 1,54 bezw. = 0,553) (THOMAS, JONES, *Soc.* **89**, 283). Drehungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: TH., J., *Soc.* **88**, 285). — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle (aus Essigester); F: 155—156°; leicht löslich in Aceton, schwer in Essigester; $[\alpha]_D^{13}$: +24,0° (in Wasser, 0,2501 g in 25 ccm Lösung) (HARVEY, *Soc.* **87**, 1484). — $C_{17}H_{20}N \cdot I + HgI_2$. Aus dem d-Jodid mit Quecksilberjodid in heißem Essigester (PO., HA., *Soc.* **79**, 839). Schwefelgelbe Blättchen (aus Essigester); F: 125—126°; $[\alpha]_D^{18,5}$: +24,6° (in Essigester, 0,2028 g in 25 ccm Lösung) (PO., HA., *Soc.* **78**, 839). — $2C_{17}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver; schwärzt sich bei 155°; F: 165°; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (PO., HA., *Soc.* **78**, 838).

c) l-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat bleibt bei der Spaltung der inakt. Form (S. 1031) in den Mutterlaugen; man setzt es in wäßr. Lösung mit KI um, behandelt das erhaltene rohe lösliche Jodid mit [l-campher]-β-sulfousaurem Silber und reinigt das entstandene l-Methylallylphenylbenzylammonium-[l-campher]-β-sulfonat durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton (POPE, HARVEY, *Soc.* **78**, 828; vgl. PO., PEACHEY, *C. r.* **128**, 767; *Soc.* **75**, 1128). — Salze. Bromid $C_{17}H_{20}N \cdot Br$ (PO., PEA.). Krystalle (aus Alkohol); F: 166—168°; $[\alpha]_D^{17}$: —65,0° (in Chloroform, 0,1466 g in 25,1 ccm Lösung) (PO., HA.). — Jodid $C_{17}H_{20}N \cdot I$ (PO., PEA.). Krystalle (aus Alkohol). F: 147° (Zers.) (PO., HA.). $[\alpha]_D^{14}$: —56,8° (in Chloroform, 0,2507 g in 25 ccm Lösung) (HA., *Soc.* **87**, 1486). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle (aus Essigester). F: 155—156°; $[\alpha]_D^{15}$: —24,0° (in Wasser, 0,2959 g in 25 ccm Lösung); leicht löslich in Aceton, schwer in Essigester (HA., *Soc.* **87**, 1484). — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle (aus Aceton). F: 171—173° (PO., HA.). $[\alpha]_D^{17}$: —46,7° (in Wasser, 0,2462 g in 25 ccm Lösung); schwer löslich in Aceton und Essigester (HA., *Soc.* **87**, 1483). — $C_{17}H_{20}N \cdot I + HgI_2$. Gelbe Schuppen. F: 125—126°; $[\alpha]_D^{17}$: —23,5° (in Essigester, 0,2017 g in 25 ccm Lösung) (PO., HA., *Soc.* **78**, 839).

Methyl-allyl-[4-brom-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{20}ONBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH:CH_2)(C_6H_4Br) \cdot OH$.

a) dl-Methyl-allyl-[4-brom-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* Das Jodid entsteht aus je 1 Mol.-Gew. N-Methyl-N-benzyl-4-brom-anilin und Allyljodid (EVERATT, *Soc.* **93**, 1236). — Jodid $C_{17}H_{19}BrN \cdot I$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 133—134°.

b) l-Methyl-allyl-[4-brom-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat wird durch Umsetzen des inakt. Jodids mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber und öfteres Umkrystallisieren des entstandenen Salzes aus Aceton + Petroläther, schließlich aus Aceton-Essigester unter Zusatz von Petroläther erhalten; es liefert mit wäßr. KI das l-Jodid (E., *Soc.* **93**, 1237). — Salze. Jodid. Krystalle (aus kaltem Alkohol). F: 134—135°. $[\alpha]_D^{15}$: —53,68° (0,1246 g in 10,4191 g Alkohol), —72° (0,1424 g in 16,8102 g Chloroform). Die Lösung in Chloroform wird beim Stehen inaktiv. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{17}H_{19}BrN\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Nadeln (aus Aceton-Essigester unter Zusatz von Petroläther). F: 169°. $[\alpha]_D^{15}$: —25,85° (0,1774 g in 12,7911 g Wasser). Drehung bei verschiedenen Temperaturen: E., *Soc.* **93**, 1238.

Äthylallylphenylbenzylammoniumjodid $C_{18}H_{22}NI = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)(C_6H_5)\cdot I$. *B.* Aus Äthylallylanilin und Benzyljodid bei mehrtägigem Stehen (WEDEKIND, *A.* **318**, 96, 97). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol-Aceton unter Zusatz von Äther). Zersetzt sich zwischen 110° und 112°.

Diphenylbenzylamin $C_{19}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf das Natriumsalz des Diphenylamins (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* **144**, 274; *Bl.* [4] **1**, 344; vgl. MELDOLA, *B.* **14**, 1385; **15**, 1580). Aus Thiobenzoesäurediphenylamid (S. 271) mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1761). — Nadeln. F: 85—86° (MEU., D.), 86,5—87° (B., T.), 87° (MEL.). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Wasser (B., T.).

Phenyl-[2.4-dinitro-phenyl]-benzylamin, N-Phenyl-N-benzyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-N-benzyl-diphenylamin $C_{19}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und Benzylanilin in siedendem Alkohol in Abwesenheit oder in Gegenwart von Natriumacetat (MULDER, *R.* **25**, 111). — Braunrote Säulen (aus Essigester). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 366; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 305). F: 168° (M.). D^{10}: 1,396 (J.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Aceton (M.).

o-Tolyl-benzylamin, Benzyl-o-toluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin 40 Stdn. auf 165—175° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Sodalösung (RABAUT, *Bl.* [3] **5**, 742). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56—57°. Kp_{15-25}: 200—210°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln. — Hydrochlorid. Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol.

[4-Nitroso-2-methyl-phenyl]-benzylamin, 5-Nitroso-2-benzylamino-toluol, p-Nitroso-[benzyl-o-toluidin] $C_{14}H_{14}ON_2$ (Formel I) ist desmotrop mit Toluchinon-

I. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot$[Benzolring mit CH_3]$\cdot NO$ II. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:$[Chinoidring mit CH_3]$:N\cdot OH$

benzylimid-(1)-oxim-(4) (Formel II), S. 1042.

[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-benzylamin, 4-Nitro-2-benzylamino-toluol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-toluol (S. 844) und Benzylchlorid in siedendem Nitrobenzol (ULLMANN, GRETHER, *B.* **35**, 338; vgl. U., D. R. P. 128754; *C.* **1902** I, 610; BAYER & Co., D. R. P. 141297; *C.* **1903** I, 1163). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 124°; löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin (U., G.).

Methyl-o-tolyl-benzylamin, Methyl-benzyl-o-toluidin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch 40-stdg. Erwärmen von Benzyl-o-toluidin mit 1 Mol.-Gew. CH_3I unter Rückfluß und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (RABAUT, *Bl.* [3] **8**, 137). Durch Erwärmen von Methyl-o-toluidin mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf dem Wasserbad und Behandeln mit Natronlauge (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **37**, 3898). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{13}: 167° (W., O.); Kp_{15-20}: 210—215° (R.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln (R.). — Pikrat $C_{15}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln; F: 127° bis 128° (W., O.).

Äthyl-o-tolyl-benzylamin, Äthyl-benzyl-o-toluidin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzyl-o-toluidin und C_2H_5I (RABAUT, *Bl.* [3] **5**, 742). — Gelbliches Öl. Siedet unter 20—25 mm Druck gegen 230°.

Allyl-o-tolyl-benzylamin, Allyl-benzyl-o-toluidin $C_{17}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Allyl-o-toluidin und Benzyljodid (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **37**, 3896). — Dickflüssiges Öl; Kp_{27}: 180—183°. — Pikrat $C_{17}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 148—150°.

Methyl-allyl-o-tolyl-benzyl-ammoniumjodid $C_{18}H_{22}NI = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot I$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei längerem Stehen von Methyl-

allyl-o-toluidin mit 1 Mol.-Gew. Benzyljodid (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **37**, 3898; vgl. W., *B.* **39**, 485). — Amorph.

[4-Nitroso-3-methyl-phenyl]-benzylamin, 6-Nitroso-3-benzylamino-toluol, p-Nitroso-[benzyl-m-toluidin] $C_{14}H_{14}ON_2$ (Formel I) ist desmotrop mit Toluchinon-

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO$ II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot OH$

benzylimid-(4)-oxim-(1) (Formel II), S. 1042.

p-Tolyl-benzylamin, Benzyl-p-toluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 40-stdg. Erhitzen von Benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin auf 155—165° (RABAUT, *Bl.* [3] **6**, 138). Beim Behandeln einer Lösung von Benzal-p-toluidin in absol. Alkohol mit Natriumamalgam (KOHLER, *A.* **241**, 360). Bei der Einw. von N-Nitroso-N-benzyl-benzamid (S. 1072) auf p-Toluidin, neben anderen Verbindungen (APITZSCH, *B.* **33**, 3524). — Gelbes Öl, das allmählich krystallinisch erstarrt. Kp: 312—313° (K.); Kp_{10-15}: 205—215° (R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (K.). — Hydrochlorid. Krystallinisch; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heißem Benzol (K.).

[2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl]-benzylamin, 3.5-Dinitro-4-benzylamino-toluol $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylamin mit p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 101) auf dem Wasserbade (ULLMANN, D. R. P. 194951; *C.* **1908** I, 1115). — Orangefarbene Nadeln. F: 80°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure.

Methyl-p-tolyl-benzylamin, Methyl-benzyl-p-toluidin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzyl-p-toluidin und CH_3I (RABAUT, *Bl.* [3] **9**, 139). — Schwach gelbes Öl. Kp_{30}: 210—220°.

Äthyl-p-tolyl-benzylamin, Äthyl-benzyl-p-toluidin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzyl-p-toluidin und C_2H_5I (RABAUT, *Bl.* [3] **9**, 139). Durch Einw. von Benzyljodid auf Äthyl-p-toluidin (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **37**, 2726). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 200—210° (R.); Kp_{26}: 226° (W., O.). — Pikrat $C_{16}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbbraune Nadeln. F: 138° (W., O.).

Allyl-p-tolyl-benzylamin, Allyl-benzyl-p-toluidin $C_{17}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Allyl-p-toluidin und Benzyljodid (W., O., *B.* **37**, 2721). — Hellgelbes Öl. Kp_{31}: 214—215°. — Pikrat $C_{17}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

Methyl-allyl-p-tolyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH:CH_2)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$.

a) dl-Methyl-allyl-p-tolyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Allylbromid auf Methylbenzyl-p-toluidin, das Jodid aus Methylallyl-p-toluidin und Benzyljodid, aus Methylbenzyl-p-toluidin und Allyljodid oder durch längeres Stehen von Allylbenzyl-p-toluidin mit Methyljodid (W., O., *B.* **37**, 2720). — Salze. Bromid $C_{18}H_{22}N \cdot Br$. Nadeln. Trigonal (FOCK, *B.* **37**, 2723; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 161). F: 146° bis 147° (Zers.) (W., O.). — Jodid $C_{18}H_{22}N \cdot I$. Dimorph: Prismen (aus Alkohol), triklin pinakoidal, und Tafeln (aus Wasser), triklin (FOCK, *B.* **37**, 2722; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 161). F: 144—146° (Zers.) (W., O.), 145—146° (EVERATT, JONES, *Soc.* **93**, 1790). Beim Kochen der alkoh. Lösung erfolgt partielle Abspaltung von Benzyljodid (W., O.). — Nitrat $C_{18}H_{22}N \cdot NO_3$. Nadeln (aus Aceton + Äther); zersetzt sich bei 134—136° (W., O.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{18}H_{22}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Nädelchen (aus Aceton-Essigester), Krystalle (aus einem Gemisch von Methylformiat und Essigester); F: 167—168°; $[\alpha]_D$: +10,7° (0,1278 g gelöst in 25 ccm Wasser) (W., O.); durch Umkrystallisieren nicht in stereoisomere Formen spaltbar (W., O.; vgl. WEDEKIND, *Ph. Ch.* **45**, 238).

b) l-Methyl-allyl-p-tolyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* Das saure d-Tartrat wird aus dem Salz der inakt. Base durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther erhalten (EVERATT, JONES, *Soc.* **93**, 1790). — Salze. Jodid. *B.* Aus dem sauren d-Tartrat in wäßr. Lösung durch Neutralisation mit Na_2CO_3 und Zusatz von überschüssiger konz. KI-Lösung (E., J.). Nadeln; F: 144—145°; $[\alpha]_D$: —66,7° (in Alkohol; 0,0676 g in 15,030 g Lösung), —66,9° (in Chloroform, 0,085 g in 27,360 g Lösung); die Lösung in Chloroform wird beim Stehen inaktiv (E., J.). — Saures d-Tartrat $C_{22}H_{27}O_6N + H_2O$. Nadeln; F: 84—85°; $[\alpha]_D$: —48,2° (in Wasser, 0,1248 g in 20,059 g Lösung) (E., J.).

Äthyl-allyl-p-tolyl-benzyl-ammoniumjodid $C_{19}H_{24}NI = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH:CH_2)(C_6H_4 \cdot CH_3)I$. *B.* Aus Äthylallyl-p-toluidin und Benzyljodid (WEDEKIND, OBERHEIDE, *B.* **37**, 2725). — Farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 114—116°.

Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben Benzylamin und Tribenzylamin bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Benzylchlorid (CANNIZZARO, *Bl.* [2] **2**, 126; *A.* **134**, 128; LIMPRICHT, *A.* **144**, 305; MASON, *Soc.* **63**, 1312; DHOMMÉE, *C. r.* **133**, 636). Neben anderen Produkten beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (LEUCKART, BACH, *B.* **19**, 2128). Neben Benzylamin bei der Reduktion von Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218) mit Zinkstaub + Eisessig in siedendem Alkohol (FRANZEN, *B.* **38**, 1416) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (PAAL, GERUM, *B.* **42**, 1559). Neben Benzylamin beim Behandeln einer Lösung von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) in absol. Alkohol mit Natriumamalgam, erst in der Kälte und dann in der Wärme (O. FISCHER, *A.* **241**, 329). Aus Benzaldazin (Bd. VII, S. 225) durch Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 99; CU., FRANZEN, *B.* **34**, 557). Neben Benzylamin und anderen Produkten aus Benzonitril mit Zink und Salzsäure in Alkohol (SPICA, *G.* **10**, 515; *J.* **1880**, 413), mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 250° (FRÉBAULT, *C. r.* **140**, 1036) oder in wäßr.-alkoh. Lösung mit Wassertoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (PA., GE., *B.* **42**, 1555). Neben anderen Produkten aus Benzaldehyd-cyanhydrin (Bd. X, S. 206) in wäßr.-alkoh. Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (PA., GE., *B.* **42**, 1558). Durch Erhitzen von Tribenzylamin (S. 1038) mit Brom oder Jod und Wasser oder durch Erhitzen von salzsaurem Tribenzylamin auf 250° in einem Strom von trocknem Chlorwasserstoff (LIMPRICHT, *A.* **144**, 308). Aus N.N-Dibenzyl-hydroxylamin (Syst. No. 1934) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 39) oder durch Eintragen in überschüssiges PCl_3 und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (WALDER, *B.* **18**, 1632, 3287). Neben anderen Produkten aus Benzal-benzylamin (S. 1041), Benzal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958), Benzal-diphenylhydrazin (Syst. No. 1958) oder Benzal-phenylbenzylhydrazin (Syst. No. 2070) mit Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol (FRANZEN, *J. pr.* [2] **72**, 214). — Farbloses, ammoniakähnlich riechendes Öl. Siedet oberhalb 300° unter teilweiser Zersetzung (LIMPRICHT, *A.* **144**, 313). Kp_{250}: 268—271° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1208). D_4^4: 1,0415; D_{15}^{15}: 1,0336; D_{25}^{25}: 1,0281 (PE., *Soc.* **69**, 1208); D^{14}: 1,033 (LI.); $D_4^{21,6}$: 1,0256 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (LI.). $n_\alpha^{21,6}$: 1,55885; $n_D^{21,6}$: 1,57432; $n_\gamma^{21,6}$: 1,60017 (BR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1860,9 Calorien, bei konstantem Volumen: 1859,2 Calorien (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 417). Magnetische Drehung: PE., *Soc.* **88**, 1245. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Dibenzylamin zieht an der Luft keine CO_2 an (LI.). Es zeigt in wäßr. Lösung keine Tendenz zur Komplexbildung mit Kupfersalzen (TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 174). — Zersetzt sich bei langsamer Destillation unter Bildung von NH_3, Toluol, Stilben, Dibenzyl, Lophin (Syst. No. 3492) und anderen Produkten (BRUNNER, *A.* **151**, 133). Einleiten von Chlor in die heiße wäßr. Lösung von salzsaurem Dibenzylamin führt zur Bildung von Benzaldehyd (LI.). Mit Brom und Wasser oder beim Erhitzen mit Jod und Wasser auf 140° entstehen halogenwasserstoffsaures Benzylamin und Benzaldehyd (LI.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids in trocknem Chlorwasserstoff auf 260° entstehen neben anderen Produkten Benzylchlorid und Benzylamin (LI.). Dibenzylamin wird durch rauchende Schwefelsäure in eine Disulfonsäure (Syst. No. 1923) übergeführt (LI.). Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. N.2.4-Trichlor-acetanilid in Chloroform wird N-Chlordibenzylamin (S. 1068) gebildet (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 464).

$C_{14}H_{15}N + HCl$. Prismen (aus verdunstendem Alkohol), Blätter (aus heißem Alkohol oder Wasser). F: 256° (LI.), 255,5° (CU., *J. pr.* [2] **62**, 99). Leicht löslich in heißem, viel schwerer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (LI.). — $C_{14}H_{15}N + HBr$. Blätter. F: 266° (LI.), 250° (SPICA, CARRARA, *G.* **21** I, 428). Leicht löslich in warmem, viel schwerer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (LI.). — $C_{14}H_{15}N + HI$. Rechtwinklige Plättchen (aus Alkohol). F: 225° (EMDE, *Ar.* **247**, 354), 224° (LI.). — $C_{14}H_{15}N + HNO_2$. Blättchen (aus Alkohol); F: 130°; ziemlich leicht löslich in Alkohol; geht durch Kochen mit Alkohol in Dibenzylnitrosamin über (CU., FR., *B.* **34**, 557). — $C_{14}H_{15}N + HNO_3$. Nadeln oder flache Prismen; F: 186°; in Wasser schwerer löslich als die Salze der Halogenwasserstoffsäuren (LI.). — Rhodanid $C_{14}H_{15}N + CHNS$. Blätter. F: 164—165° (SALKOWSKI, *B.* **24**, 2727), 156—157° (MAZZARA, *G.* **28** I, 41; *B.* **28** Ref., 322; vgl. PATERNÒ, SPICA, *G.* **5**, 390; *B.* **9**, 82), 156° (SP., CARRARA, *G.* **21** I, 423; vgl. SAL., *B.* **28**, 2506); leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (P., SP.; SAL., *B.* **24**, 2727; M.), unlöslich in Äther (SAL., *B.* **24**, 2727; M.). — Salz der Oxalessigsäure $C_{14}H_{15}N + C_4H_4O_5$. *B.* Aus Oxyfumarsäure oder Oxymaleinsäure (Bd. III, S. 777) und Dibenzylamin in absol. Alkohol (WOHL, LIPS, *B.* **40**, 2294). Nadeln (aus Aceton); schmilzt bei 127—128° unter Entwicklung von CO_2; fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Neutrales Benzoat $C_{14}H_{15}N + C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Äther oder Wasser); F: 94°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser, schwer in kaltem Äther (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] **28**, 552). — Saures Benzoat $C_{14}H_{15}N + 2C_7H_6O_2$. Krystalle (aus Äther); F: 111°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther (DESC.). — Salz der N-[3-Nitrophenyl]-phthalamidsäure (S. 705) $C_{14}H_{15}N + C_{14}H_{10}O_5N_2$. Krystalle (aus Aceton); F:

165°; gibt beim Schmelzen N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1160).

$C_{14}H_{15}N + HCl + FeCl_3$. Gelbe Prismen; F: 145°; sehr leicht löslich in Wasser (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 539). — $2C_{14}H_{15}N + PdCl_2$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) (GUTBIER, KRELL, *B.* **39**, 619). — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelgelbrote Blättchen (aus Alkohol) oder braune Nadeln (aus verd. Salzsäure) (GU., KR.). — $2C_{14}H_{15}N + PdBr_2$. Goldgelbe Blättchen (GU., KR.). — $2C_{14}H_{15}N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Nadeln oder Blättchen (GU., KR.). — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + IrCl_4$. Braunrote, rhombische (LENK) Nadeln (aus 10%iger Salzsäure); löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GU., LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 313). — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (aus Wasser) (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 40), goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) (WALDER, *B.* **19**, 3287). F: 230—232° (Zers.) (EMDE, *Ar.* **247**, 355). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (LI.), schwer in verd. Salzsäure (E.).

Methyldibenzylamin $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylchlorid und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methylamin in 33%iger absol.-alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (EMDE, *Ar.* **247**, 367). Neben p-Tolyl-benzyl-sulfon (Bd. VI, S. 455) aus dem Methyltribenzylammoniumsalz der p-Toluolsulfinsäure beim Erhitzen auf etwa 250° (E. v. MEYER, *C.* **1909** II, 1800). — Öl von eigenartig scharfem Geruch, siedet unter 765,5 mm Druck bei 304—305° (korr.) fast ohne Zersetzung (E., *Ar.* **247**, 367). — $3C_{15}H_{17}N + 3HI + I$. *B.* Aus 10 g Dibenzylamin, 15 g CH_3I und 15 g Methylalkohol, neben anderen Produkten (EMDE, *Ar.* **247**, 356). Im auffallenden Licht schwarz, im durchfallenden Licht rubinrot aussehende Oktaeder; F: 155°. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + AuCl_3$. *B.* Entsteht beim Eintropfen von 10%iger wäßr. $AuCl_3$-Lösung in eine verd. wäßr. Lösung von salzsaurem Methyldibenzylamin (E., *Ar.* **247**, 368). Gelbbraune, sechseckige Tafeln (aus alkoh., etwas $AuCl_3$ enthaltender HCl), hellgelbe Nadeln und Blättchen (aus verd. Alkohol); beginnt etwas oberhalb 120° zu sintern, ist bei 134—136° geschmolzen. — $C_{15}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. *B.* Durch Eintragen einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Methyldibenzylamin in überschüssige wäßr. 10%ige $AuCl_3$-Lösung (E., *Ar.* **247**, 367). Goldgelbe Nadeln (aus HCl-haltigem Wasser), beginnt bei etwa 125° zu sintern, schmilzt bei etwa 135°. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 192° (Zers.); sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (E., *Ar.* **247**, 367). — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle (E. v. M.).

Dimethyldibenzylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten aus Dimethylamin und Benzylchlorid in absol. Alkohol (JACKSON, WING, *Am.* **9**, 80; EMDE, *Ar.* **247**, 361), das Jodid neben anderen Produkten aus Dibenzylamin durch Einw. von Methyljodid in Methylalkohol erst bei 0°, dann auf dem Wasserbad (E., *Ar.* **247**, 354; vgl. JONES, *Soc.* **93**, 1413, 1414). — Salze. Chlorid $C_{16}H_{20}N\cdot Cl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Chloroform, löslich in Äther, Benzol, CS_2, Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin (JA., W.). Entwickelt beim Erhitzen Benzylchlorid (JA., W.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung Dimethylbenzylamin und Toluol (EMDE, *B.* **42**, 2591; *Ar.* **247**, 382). — Jodid $C_{16}H_{20}N\cdot I$. Nadeln oder Würfel (aus Alkohol). F: 191° (E., *Ar.* **247**, 355), 186—187,5° (Jo.). — Chloroaurat $C_{16}H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$. Rechteckige, goldgelbe Plättchen (aus alkoh. Salzsäure). F: 166°; sehr wenig löslich in Wasser (E., *Ar.* **247**, 364). — Chloroplatinat $2C_{16}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Rote Plättchen (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 211° und 214° unter Zersetzung (E., *Ar.* **247**, 363). Sehr wenig löslich in Wasser (JA., W.; E.).

Äthyldibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Äthylbenzylamin durch 1-tägiges Erhitzen von Benzylchlorid mit Äthylamin in 30%iger wäßr. Lösung und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° (KRAFT, *B.* **23**, 2782). Durch mehrstündiges Erhitzen von Dibenzylamin mit Äthyljodid und Alkohol auf 110° (LIMPRICHT, *A.* **144**, 315). Beim Kochen von N.N-Dibenzyl-hydroxylamin (Syst. No. 1934) mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (WALDER, *B.* **20**, 1751). — Flüssig. Kp: 306° (korr.) (K.). Unlöslich in Wasser (K.), leicht löslich in Alkohol und Äther (W.). — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Krystalle (L.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (K.). — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (W.).

Diäthyldibenzylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylbenzylamin und Benzyljodid (V. MEYER, *B.* **10**, 314). — Salze. Jodid $C_{18}H_{24}N\cdot I$. Spieße (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser; entwickelt beim Destillieren mit konz. Jodwasserstoffsäure Benzyljodid (V. M.). — Das p-toluolsulfinsaure Salz liefert beim Erhitzen auf 200—210° Diäthylbenzylamin und p-Tolylbenzyl-sulfon (Bd. VI, S. 455) (E. v. MEYER, *C.* **1909** II, 1800).

Isobutyldibenzylamin $C_{18}H_{23}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzyljodid mit 2 Mol.-Gew. Isobutylamin (JONES, *Soc.* **63**, 1414). — Kp_{10}: 170—173°.

Methylisobutyldibenzylammoniumjodid $C_{19}H_{26}NI = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N(CH_3)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]I$. *B.* Aus Methylisobutylbenzylamin und Benzyljodid oder aus Isobutyldibenzylamin und Methyljodid (JONES, *Soc.* **83**, 1412). — Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 174° bis 175°.

Allyldibenzylamin $C_{17}H_{19}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allyljodid und Dibenzylamin (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **35**, 1284). — Farbloses Öl. Kp_{10}: 168—170°. — Liefert mit Bromcyan das Hydrobromid und Dibenzylcyanamid. — Hydrochlorid. F: 259°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{17}H_{19}N + HBr$. Erweicht bei 210°. F: 227°. — $C_{17}H_{19}N + HI$. Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 210°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{17}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. F: 168—169°.

Phenyldibenzylamin, Dibenzylanilin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrwöchigem Erwärmen von 54 Tln. Anilin mit 150 Tln. Benzylchlorid und 30 Tln. Natriumhydroxyd auf dem Wasserbad (MATZUDAIRA, *B.* **20**, 1611). Beim Erhitzen von Allylanilin mit Benzylchlorid auf 100°, neben Allylbenzylanilin (WEDEKIND, *B.* **32**, 521). Aus Benzylanilin und Allylbromid, neben nur wenig Allylbenzylanilin (W.). Bei der Einwirkung von α-Brom-propionsäure-äthylester auf Benzylanilin als Nebenprodukt (BISCHOFF, *B.* **31**, 2674). — Prismen (aus Alkohol). F: 70° (B.), 71—72° (W.). Siedet unter teilweiser Zersetzung oberhalb 300° (M.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Äther, Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig (M.). Die Salze werden durch Wasser zersetzt (M.). — Gibt bei der Oxydation, z. B. mit Natriumdichromat und Schwefelsäure, Benzaldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 110173; *C.* **1900** II, 460). Liefert bei der Einw. von Isoamylnitrit in alkoh. Salzsäure [4-Nitroso-phenyl]-dibenzylamin (s. u.) (MATZUDAIRA, *B.* **20**, 1616). Die Nitrierung[1]) führt zu [4-Nitro-phenyl]-dibenzylamin (s. u.) (M., *B.* **20**, 1613) und [2.4-Dinitro-phenyl]-dibenzylamin (s. u.) (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 913). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Trisulfonsäure (Syst. No. 1923) (BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* **3**, 40). Zur Einw. von Formaldehyd auf Dibenzylamin vgl. HENRY, *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **28**, 376; *Bl.* [3] **13**, 158; v. BRAUN, RÖVER, *B.* **38**, 1198. Durch Einw. von Acetylchlorid bei 200° wird Acetylbenzylanilin (S. **1044**) gebildet (AUGER, *C. r.* **139**, 300). — $C_{20}H_{19}N + HCl$. Prismen mit 1 H_2O (aus wasserhaltigem Alkohol) (M.). — Pikrat $C_{20}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 131—132° (Zers.) (M.). — $2C_{20}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Schuppen (aus Alkohol).

[4-Nitroso-phenyl]-dibenzylamin, N.N-Dibenzyl-4-nitroso-anilin, p-Nitrosodibenzylanilin $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 50 Tln. Isoamylnitrit in eine stark abgekühlte Lösung von 50 Tln. Phenyldibenzylamin und 45 Tln. konz. Salzsäure in alkoh. Salzsäure (1 Vol. HCl, 2 Vol. Alkohol) (MATZUDAIRA, *B.* **20**, 1616). — Stahlblaue Plättchen (aus CS_2). F: 91—92°. Leicht löslich in CS_2 und Äther, weniger in Alkohol. — Wird von Sn + HCl in N.N-Dibenzyl-p-phenylendiamin umgewandelt.

[4-Nitro-phenyl]-dibenzylamin, N.N-Dibenzyl-4-nitro-anilin $C_{20}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Tl. Phenyldibenzylamin in 25—30 Tln. kaltem Eisessig mit 1 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure (MATZUDAIRA, *B.* **20**, 1613). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol. Verbindet sich nicht mit Säuren. — Wird durch Kochen mit HCl oder Natronlauge nicht verändert. Wird von Sn + HCl in N.N-Dibenzyl-p-phenylendiamin umgewandelt.

[2.4-Dinitro-phenyl]-dibenzylamin, N.N-Dibenzyl-2.4-dinitro-anilin $C_{20}H_{17}O_4N_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* 10 g Dibenzylanilin werden in 100 g Eisessig gelöst, auf 30° erwärmt und 8 ccm Salpetersäure (D: 1,52) eingetragen (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 913). Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) und Dibenzylamin in siedendem Alkohol (MULDER, *R.* **25**, 108). — Prismen (aus Eisessig). F: 104—105° (M.), 106° (P., W.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer in Äther (P., W.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure N-Benzyl-2.4-dinitro-anilin neben sehr geringen Mengen 2.4-Dinitro-anilin (M.; vgl. P., W.).

Methylphenyldibenzylammoniumhydroxyd $C_{21}H_{23}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Bromid und Jodid entstehen durch Addition von Benzylbromid (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **43** [1910], 1306) bezw. Benzyljodid (JONES, *Soc.* **83**, 1410) an Methylbenzylanilin; das äthylschwefelsaure Salz wird bei längerem Stehen von Methylbenzylanilin mit Diäthylsulfat gebildet (FRÖHLICH, *B.* **42**, 1564). — Salze. Chlorid $C_{21}H_{22}N\cdot Cl$. *B.* Aus dem Jodid mit AgCl (J.). Nadeln (aus Alkohol und Äther); F: 159—161° (J.). — Jodid $C_{21}H_{22}N\cdot I$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 134—135° (J.), 135° (F.); leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Wasser (J.). Zerfall in Chloroformlösung: W., P. — Salz der Äthylschwefelsäure $C_{21}H_{22}N\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Warzen (aus Aceton). F: 140°; leicht löslich in Alkohol, Wasser

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910]: DESAI, *C.* **1928** II, 2234.

und Aceton (F.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{21}H_{22}N \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. Krystalle (aus Benzol + Formaldehyddiäthylacetal). F: 139—141°; krystallisiert aus Benzol + Chloroform in Nadeln, die 1 Mol. $CHCl_3$ enthalten und unscharf bei 130—137° schmelzen; sehr wenig löslich in trocknem, leichter in feuchtem Essigester und Aceton, leicht in Chloroform und Alkohol; $[\alpha]_D$: +9,06° (0,7735 g in 50 ccm verd. Alkohol) (J.).

m-Tolyl-dibenzylamin, Dibenzyl-m-toluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt ein heißes Gemisch von m-Toluidin und konz. Sodalösung mit überschüssigem Benzylchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 115653; *C.* **1900** II, 1190). — Krystalle (aus Alkohol). — Liefert mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfonsäure. — Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe: H. F.

p-Tolyl-dibenzylamin, Dibenzyl-p-toluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt p-Toluidin mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid in alkoh. Lösung unter Druck auf ca. 100° und behandelt die aus dem Reaktionsprodukt mit Kalilauge freigemachte Base ein zweites Mal in gleicher Weise mit Benzylchlorid (Cannizzaro, *C. r.* **80**, 1300; *A. Spl.* **4**, 80). — Nadeln. F: 54,5—55°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. — Das salzsaure Salz sowie das Platindoppelsalz werden von Wasser unter Abscheidung der freien Base zerlegt.

Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N$. *B.* Neben Benzylamin und Dibenzylamin bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Benzylchlorid (Cannizzaro, *J.* **1856**, 581; Limpricht, *A.* **144**, 305; Mason, *Soc.* **63**, 1312; Dhommée, *C. r.* **133**, 636). Aus Benzaldehyd durch Erhitzen mit Ammoniumformiat über 180° (Leuckart, *B.* **18**, 2342), besser durch Erhitzen mit Ammoniumformiat und Ameisensäure oder Essigsäure (Wallach, *A.* **343**, 68). Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Benzonitril mit Zn + HCl (Spica, *G.* **10**, 515; *J.* **1880**, 413). — *Darst.* Man läßt Benzylchlorid mit 3 Mol.-Gew. NH_3 in gesättigter absolut-alkoholischer Lösung 5 Tage stehen, destilliert dann den Alkohol ab, fügt zum Rückstande das 10-fache Vol. Wasser, erwärmt, übersättigt schwach mit HCl und filtriert kochend heiß (Mason, *Soc.* **63**, 1314). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (Panebianco, *G.* **6**, 354; *J.* **1876**, 476; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 322). F: 91,3° (Cannizzaro, *J.* **1856**, 582), 91° (Li.). Kp: 380—390° (Schweitzer, *A.* **264**, 195). Sehr wenig löslich in Wasser (C.), schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Äther (Li.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Paternò, *G.* **16**, 663. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2762,1 Cal., bei konstantem Volumen: 2759,2 Cal. (Lemoult, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 420). Verteilung von Säuren zwischen Tribenzylamin und Anilin: Goldschmidt, Salcher, *Ph. Ch.* **26**, 105. — Tribenzylamin zerfällt beim langsamen Destillieren unter Bildung derselben Zersetzungsprodukte wie Dibenzylamin (S. 1035) (Brunner, *A.* **151**, 133). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen neben gefärbten Produkten Lophin (Syst. No. 3492), NaCN, Toluol und etwas Benzol (Jackson, Wing, *B.* **16**, 900). Erhitzen des salzsauren Salzes für sich auf 270—290° führt zur Bildung von Toluol und wenig Benzylchlorid (Rohde, *A.* **151**, 367). Erhitzt man das Salz in trocknem Chlorwasserstoffstrom auf 250°, so destilliert Benzylchlorid, während salzsaures Dibenzylamin zurückbleibt (Li.); bei längerem Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom entsteht schließlich NH_4Cl neben Benzylchlorid (Lauth, *C. r.* **76**, 1211; *Bl.* [2] **16**, 492). Tribenzylamin addiert in Eisessig 2 Atome (Wallach, *A.* **259**, 305), in Äther 3 Atome Brom (Li.). Beim Erhitzen mit Bromwasser oder mit Jod + Wasser entstehen Benzaldehyd und bromwasserstoffsaures bezw. jodwasserstoffsaures Dibenzylamin (Li.). Zur Nitrierung von Tribenzylamin vgl. Marquardt, *B.* **16**, 1030; Goss, Ingold, Wilson, *Soc.* **1926**, 2457. Tribenzylamin addiert Methyljodid langsam beim Stehen (Marquardt, *B.* **19**, 1027), Äthyljodid beim Erhitzen (Vasca-Lanza, *B.* **7**, 82); Propyljodid wird bei 100° gar nicht, Isopropyljodid sehr langsam addiert (Wedekind, *B.* **32**, 512). Benzylchlorid wirkt erst bei 150° auf Tribenzylamin ein und erzeugt dann neben anderen Produkten salzsaures Dibenzylamin (Mar.). Beim Destillieren von Tribenzylamin mit Alkohol und Salpetersäure entsteht N-Nitroso-dibenzylamin (Rohde, *A.* **151**, 368).

$C_{21}H_{21}N + Br_2$. *B.* Aus 1 g Tribenzylamin, gelöst in 20 ccm Eisessig, und 3,5 ccm Brom (Wallach, *A.* **259**, 306). Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 157—159°. H_2SO_3 spaltet in Tribenzylamin und HBr. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Benzaldehyd und die Hydrobromide des Dibenzyl- und Tribenzylamins. — $C_{21}H_{21}N + 3Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf eine äther. Lösung von Tribenzylamin (Limpricht, *A.* **144**, 309). Gelb, amorph. Unlöslich in Äther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzaldehyd, Dibenzylamin, HBr und Br.

$C_{21}H_{21}N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Trigonal (Panebianco, *G.* **6**, 357; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 324). F: ca. 208° (Pan.), 227—228° (Spica, *G.* **10**, 515). Unlöslich in Äther und in kaltem Wasser (Pan.), sehr wenig löslich in siedendem Wasser (Limpricht, *A.* **144**, 306); leicht löslich in siedendem Alkohol (Leuckart, *B.* **18**, 2343). — $C_{21}H_{21}N + HBr$. Säulen. F: 208° (Rohde, *A.* **151**, 367). — $C_{21}H_{21}N + HI$. Säulen. F: 178° (Ro.). — $C_{21}H_{21}N + HI + I$. *B.* Durch Einw. von Jodstickstoff (aus 50 ccm Chlorjodlösung [1 ccm = 0,36 g I]

mit NH_3) auf 42 g Benzyljodid unter Wasser im Dunkeln bei 10° (SILBERRAD, SMART, *Soc.* **89**, 178). Aus der Verbindung $C_{21}H_{21}N + HI + 4I$ (s. u.) beim Schütteln mit KI-Lösung oder aus jodwasserstoffsaurem Tribenzylamin mit der berechneten Menge Jod in Alkohol (SI., SM.). Rote Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Liefert mit der berechneten Menge Jod in Alkohol die Verbindung $C_{21}H_{21}N + HI + 4I$. — $C_{21}H_{21}N + HI + 4I$. *B.* Durch Einw. von Jodstickstoff (aus 42 ccm einer wäßr. Chlorjodlösung [1 ccm = 0,36 g I] mit NH_3) auf 26 g Benzyljodid bei 10° im Dunkeln unter Wasser (SI., SM., *Soc.* **89**, 177). Aus der Verbindung $C_{21}H_{21}N + HI + I$ mit der berechneten Menge Jod in Alkohol (SI., SM.). Aus jodwasserstoffsaurem Tribenzylamin und der berechneten Menge Jod in Chloroform (SI., SM.). Grüne Krystalle. F: 121—122°. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren. Liefert beim Schütteln mit Kaliumjodidlösung die Verbindung $C_{21}H_{21}N + HI + I$. — $C_{21}H_{21}N + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (PAN.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 324). F: 120° (Zers.) (PAN.), 124° (LI.). Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in Alkohol (PAN.). Zerfällt bei 220—240° in Wasser, Toluol, Nitrotoluol, Benzaldehyd und Dibenzylamin (RO.). — Sulfat. Krystalle. Monoklin prismatisch (PAN.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 324). F: 106—107° (Zers.); unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol (PAN.). — Pikrat $C_{21}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Prismen. Triklin pinakoidal (FOCK, *A.* **257**, 230; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 325). Schmilzt bei 190° (nach vorherigem Erweichen); löslich in 900—1000 Tln. 90%igem Alkohol bei 17° (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 229). — Salz der 2.4.6-Tribrom-benzoesäure (Bd. IX, S. 360) $C_{21}H_{21}N + C_7H_3O_2Br_3$. Prismen (aus Benzol). F: 142° (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 593). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 417) $C_{21}H_{21}N + C_7H_3O_8N_3$. Nadeln, schmilzt rasch erhitzt bei 142° (LL., SU., *Soc.* **75**, 590). — Salz der Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) $C_{21}H_{21}N + C_6H_6O_3S$. Nadeln (aus Wasser). F: 200°; löslich in Alkohol (BECKMANN, *B.* **37**, 4137).

$(C_{21}H_{22}N)Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Krystalle. Kubisch (PAN.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 325). Schmilzt bei 110° im Krystallwasser, beginnt sich bei ca. 120° zu zersetzen; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (PAN.). — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$ (CANNIZZARO, *J.* **1858**, 582). Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (PAN.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 324).

Methyltribenzylammoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von Tribenzylamin mit CH_3I auf 100° im geschlossenen Rohr (MARQUARDT, *B.* **19**, 1027), das methylschwefelsaure Salz durch Erhitzen von Tribenzylamin mit Dimethylsulfat in Benzol im geschlossenen Rohr auf 100° (KLASON, LUNDVALL, *B.* **13**, 1703); aus dem Jodid erhält man mit Ag_2O die freie Base (M.). — Strahlig krystallinische Masse, ziemlich leicht löslich in Wasser (M.). — Zerfällt bei der Destillation unter Abspaltung von Tribenzylamin (M.). — Salze. Jodid $C_{22}H_{24}N \cdot I$. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 184°; sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (M.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{24}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Prismen oder Blättchen (K., L.). — Das p-toluolsulfinsaure Salz liefert beim Erhitzen auf etwa 250° Methyldibenzylamin und p-Tolyl-benzyl-sulfon (Bd. VI, S. 455) (E. v. MEYER, *C.* **1909 II**, 1800). — $2C_{22}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelber, sehr wenig löslicher Niederschlag (K., L.).

Äthyltribenzylammoniumjodid $C_{23}H_{26}NI = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N(C_2H_5)I$. *B.* Durch Erhitzen von Tribenzylamin mit Äthyljodid (VASCA-LANZA, *B.* **7**, 82). — Krystalle. F: 190° (V.-L.; MARQUARDT, *B.* **19**, 1029). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser (M.). — Zerfällt beim Behandeln mit Silberoxyd unter Rückbildung von Tribenzylamin (V.-L.).

[β-Brom-äthyl]-tribenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{26}ONBr = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N(CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Tribenzylamin und Äthylenbromid im geschlossenen Rohr bei 150° (LUCIUS, *Ar.* **245**, 255). — Salze. Bromid $C_{23}H_{25}BrN \cdot Br$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 263°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Liefert mit alkoh. Kalilauge Vinyltribenzylammoniumhydroxyd. — Chloroplatinat $2C_{23}H_{25}BrN \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 226—227° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser.

[γ-Brom-propyl]-tribenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{28}ONBr = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Tribenzylamin und Trimethylenbromid im geschlossenen Rohr bei 130° (LUCIUS, *Ar.* **245**, 256). — Salze. Bromid $C_{24}H_{27}BrN \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 259—260°. Liefert mit alkoh. Kalilauge Allyltribenzylammoniumhydroxyd. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{27}BrN \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 230—231° (Zers.).

Isopropyltribenzylammoniumjodid $C_{24}H_{28}NI = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N[CH(CH_3)_2]I$. *B.* Aus Tribenzylamin und Isopropyljodid im geschlossenen Rohr bei 120° (MARQUARDT, *B.* **19**, 1029). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in heißem Wasser.

Vinyltribenzylammoniumhydroxyd $C_{23}H_{25}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N(CH:CH_2) \cdot OH$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-tribenzylammoniumbromid mit alkoh. Kalilauge (LUCIUS, *Ar.* **245**, 255). — Chloroplatinat $2C_{23}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 216° (Zers.).

Allyltribenzylammoniumhydroxyd $C_{24}H_{27}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_3N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. *B.* Aus [γ-Brom-propyl]-tribenzyl-ammoniumbromid mit alkoh. Kalilauge (LUCIUS, *Ar.* **245**, 256). — Chloroplatinat $2C_{24}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 218—219°.

[β-Oxy-äthyl]-benzylamin, β-Benzylamino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben Bis-[β-oxy-äthyl]-benzylamin (s. u.) aus Benzylamin und Äthylenoxyd (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2385). Durch Reduktion von Benzylaminoessigsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (GAULT, *C. r.* **145**, 127; *Bl.* [4] **3**, 375). Aus 2-Phenyl-oxazolin $\begin{matrix}H_2C\cdot N\\H_2C\cdot O\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4195) mit Natrium und siedendem Amylalkohol (GAB., ST., *B.* **29**, 2382). — Zähflüssiges, fast geruchloses Öl. Siedet gegen 280° unter teilweiser Zersetzung (GAB., ST.). Kp_{40}: 180—182° (GAB., ST.); Kp_{17-18}: 156° (GAULT). Leicht löslich in Wasser (GAB., ST.). — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 135° bis 136° (GAB., ST.). — $C_9H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Täfelchen. F: 105° (GAB., ST.).

Bis-[β-oxy-äthyl]-benzylamin $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Man versetzt 20 g Benzylamin mit 10 g Äthylenoxyd, läßt 2—3 Tage stehen und erhitzt dann 3 Stdn. lang auf 100° (GAB., ST., *B.* **29**, 2385). — Zähflüssiges Öl. Kp: gegen 225—225,5°, (korr.). Mischbar mit Wasser. — Beim Erhitzen mit kaltgesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen bromwasserstoffsaures Bis-[β-brom-äthyl]-benzylamin (S. 1021) und Benzylmorpholin (Syst. No. 4190).

[β-Oxy-propyl]-benzylamin, β-Benzylamino-isopropylalkohol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 5-Methyl-2-phenyl-oxazolin $\begin{matrix}H_2C\cdot N\\CH_3\cdot HC\cdot O\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4195) mit Natrium + Alkohol (UEDINCK, *B.* **32**, 969). — Dickliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_7: 136—140°; Kp_{10}: 151—154°. D_4^{15}: 1,0145. Mäßig löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. Wird an der Luft durch Wasseranziehung zunächst dünnflüssig und geht allmählich in ein strahlig-krystallinisches Carbonat über. — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Tafeln (aus Essigester). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{10}H_{15}ON + HBr$. Täfelchen (aus Essigester + Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}ON + HI$. F: 118—119°. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 127—128°. — $C_{10}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Täfelchen. F: 114°. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Dunkel rotgelbe Tafeln (aus wenig Wasser). F: 185° (Zers.).

[γ-Oxy-α.α-dimethyl-butyl]-benzylamin, Methyl-[β-benzylamino-isobutyl]-carbinol, N-Benzyl-diacetonalkamin $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetonalkamin (Bd. IV, S. 296) und Benzylchlorid (KOHN, *M.* **29**, 538). — Schwach aromatisch und kaum basisch riechendes Öl. Kp_{18}: 164—165°. — $C_{13}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$. Schuppen (aus heißem Wasser). F: 157—160°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $2C_{13}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch.

Methyl-[γ-oxy-α.α-dimethyl-butyl]-benzylamin, Methyl-[β-methylbenzylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N-benzyl-diacetonalkamin $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-diacetonalkamin (Bd. IV, S. 296) und Benzylchlorid (KOHN, SCHLEGL, *M.* **29**, 519). — Fast geruchloses Öl. Kp_{18}: 169—171°. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{14}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelrotes Krystallmehl; schwer löslich in heißem Wasser; zersetzt sich bei 197—198°.

Dimethyl-[γ-oxy-α.α-dimethyl-butyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd, Dimethylbenzyl-diacetonalkammoniumhydroxyd $C_{15}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-benzyl-diacetonalkamin (s. o.) und CH_3I (KOHN, SCHLEGL, *M.* **28**, 520). — Salze. Chloroaurat $C_{15}H_{26}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Krystallinisch. F: 82—84°. — Chloroplatinat $2C_{15}H_{26}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrotes Krystallmehl. F: 167—168°.

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polyoxo-Verbindungen.

Oxymethyl-benzylamin, Benzylamino-methylalkohol $C_8H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Formaldehyd und Benzylamin (HENRY, *Bl.* [3] **13**, 157). — Krystalle (aus Äther). F: 43°.

Methylen-bis-benzylamin, Bis-benzylamino-methan $C_{15}H_{18}N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Bei 18-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Benzylamin mit 2 Tln. Methylenchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (KEMPFF, *A.* **256**, 220). — Krystalle. F: 45—46°. Siedet

unter teilweiser Zersetzung bei 225—230°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{15}H_{18}N_2 + 2HCl$. Blättchen. F: 240—242°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{15}H_{18}N_2 + 2HBr$. Blättchen (aus Alkohol mit Äther). Zersetzt sich beim Schmelzen. — $C_{15}H_{18}N_2 + 2HI$. Blättchen (aus Benzol). — $C_{15}H_{18}N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). — $C_{15}H_{18}N_2 + 2H_3PO_4$. Nadeln. F: 228—233°. — Oxalat $C_{15}H_{18}N_2 + 2C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 133—136°. — Pikrat $C_{15}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{15}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelbe Blättchen.

Oxymethyl-dibenzylamin, Dibenzylaminomethylalkohol $C_{15}H_{17}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylamin mit Formaldehyd in wäßr. Lösung (HENRY, *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **28**, 376; *Bl.* [3] **13**, 158). — Dicke Nadeln (aus Äther). F: 96°. — Gibt mit Dibenzylamin Bis-dibenzylamino-methan.

Methylen-bis-dibenzylamin, Bis-dibenzylamino-methan $C_{29}H_{30}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Auf Zusatz von Dibenzylamin zu einer abgekühlten wäßr. Formaldehydlösung (v. BRAUN, RÖVER, *B.* **36**, 1198). Aus Oxymethyl-dibenzylamin und Dibenzylamin (HENRY, *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **28**, 376; *Bl.* [3] **13**, 158). — F: 97°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (v. B., R.). — Wird beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung unter Bildung von salzsaurem Dibenzylamin zersetzt; liefert mit Bromcyan Dibenzylcyanamid (v. B., R.).

N.N'-Bis-[dibenzylamino-methyl]-dithiooxamid $C_{32}H_{34}N_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Formaldehyd, Dibenzylamin und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (WALLACH, *C.* **1899 II**, 1025). — Nadeln. F: 123°.

N-Benzyl-isoformaldoxim $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \lt_{O}^{} \gt CH_2$ s. Syst. No. 4190.

N-Benzyl-isopropionaldoxim $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \lt_{O}^{} \gt CH \cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 4190.

N-Benzyl-isoönanthaldoxim $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \lt_{O}^{} \gt CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4190.

Benzylisocyanid, Benzylcarbylamin $C_8H_7N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C\lt$. *B.* Entsteht neben Benzylcyanid aus Benzyljodid und Silbercyanid (SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1329). — Flüssig. Kp_{55}: 93—94°; Kp_{75}: 105—106°; siedet unter gewöhnlichem Druck bei 198—200° unter teilweiser Isomerisierung (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 419). D^{15}: 0,972 (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1045,35 Cal. (G.; vgl. LEMOULT, *C. r.* **148**, 1603).

Benzal-benzylamin, Benzaldehyd-benzylimid $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylamin und Benzaldehyd in Äther (MASON, WINDER, *Soc.* **65**, 191). — Flüssig. Kp_{10-20}: 200—202° (M., W.); Kp_{20}: 205° (PADOA, *R. A. L.* [5] **18 I**, 695). Kryoskopische Bestimmungen in Benzaldehyd-phenylhydrazon, mit dem es feste Lösungen bildet: P. — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol entsteht Dibenzylamin (FRANZEN, *J. pr.* [2] **72**, 218).

N-Benzyl-isobenzaldoxim $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \lt_{O}^{} \gt CH \cdot C_6H_5$ und im Benzalrest substituierte Derivate s. Syst. No. 4194.

Acetophenon-benzylimid $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim längeren Kochen von Benzylamin mit Acetophenon (Bd. VII, S. 271) (HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3006). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 43—44°.

N-Benzyl-isozimtaldoxim $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \lt_{O}^{} \gt CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ und **N-Benzyl-3-nitro-isozimtaldoxim** s. Syst. No. 4195.

Benzophenon-benzylimid $C_{20}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) und Benzylamin (HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3007). — Krystalle. F: 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol und Ligroin.

3-Benzyliminomethyl-d-campher, N-Benzyl-[d-campheryl-(3)]-formaldimid bezw. **3-Benzylaminomethylen-d-campher**, **„Benzylcamphoformenamin"** $C_{18}H_{23}ON = C_8H_{14}\lt^{CO}_{CH \cdot CH:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$ bezw. $C_8H_{14}\lt^{CO}_{C:CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von

„Benzylcamphoformenamincarbonsäure" (S. 1066) über ihren Schmelzpunkt (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 244). — Prismen (aus Essigester). F: 96,5°.

Chinon-benzylimid-oxim $C_{13}H_{12}ON_2$ (Formel I) bezw. **[4-Nitroso-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-4-nitroso-anilin,** p-Nitroso-benzylanilin $C_{13}H_{12}ON_2$ (Formel II)

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:\langle__\rangle:N \cdot OH$ II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \langle__\rangle \cdot NO$

B. Aus Phenylbenzylamin, gelöst in 4 Tln. absol. Alkohol, mit Isoamylnitrit und konzentrierter alkoholischer Salzsäure; man erwärmt 1 Stde. auf 60°, läßt dann 1 Tag stehen, gibt die vierfache Menge Wasser hinzu und fällt die filtrierte Lösung durch NH_3 (BOEDDINGHAUS, *A.* **263**, 300). — Grüne Blättchen mit blauem Reflex (aus Alkohol). F: 129°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol. — Wird von Schwefelammonium zu Benzyl-p-phenylendiamin reduziert. Salzsaures Hydroxylamin erzeugt Chinondioxim. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen 4-Nitroso-phenol, 4-Amino-phenol, Benzaldehyd und NH_3. — $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol mit Äther).

Toluchinon-benzylimid-(4)-oxim-(1) [1]) $C_{14}H_{14}ON_2$ (Formel I) bezw. **[4-Nitroso-3-methyl-phenyl]-benzylamin, 6-Nitroso-3-benzylamino-toluol,** p-Nitroso-[benzyl-m-toluidin] $C_{14}H_{14}ON_2$ (Formel II).

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:\langle\rangle:N \cdot OH$ (mit CH_3) II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \langle\rangle \cdot NO$ (mit CH_3)

B. Aus Benzyl-*m*-toluidin [Kp: 300°], Isoamylnitrit und alkoholischer Salzsäure bei 60° (BOEDDINGHAUS, *A.* **263**, 311). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121°.

Toluchinon-benzylimid-(1)-oxim-(4) [1]) $C_{14}H_{14}ON_2$ (Formel I) bezw. **[4-Nitroso-2-methyl-phenyl]-benzylamin, 5-Nitroso-2-benzylamino-toluol,** p-Nitroso-[benzyl-o-toluidin] $C_{14}H_{14}ON_2$ (Formel II). *B.* Aus Benzyl-o-toluidin (S. 1033), Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure bei 60° (BOEDDINGHAUS, *A.* **263**, 308). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115° (B.).

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:\langle\rangle:N \cdot OH$ (mit CH_3) II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \langle\rangle \cdot NO$ (mit CH_3)

— Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Benzaldehyd, 5-Nitroso-2-oxy-toluol (Bd. VII, S. 647), 5-Amino-2-oxy-toluol (Syst. No. 1855) und NH_3 (B.). Verwendung für Phenazinfarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 90565; *Frdl.* **4**, 379. — $C_{14}H_{14}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol mit Äther) (B.).

1-Benzylimino-indanon-(3) bezw. **1-Benzylamino-inden-(1)-on-(3)** [2]) $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4<\frac{CO}{C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}>CH_2$ bezw. $C_6H_4<\frac{CO}{C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}>CH$. *B.* Aus 1-Brom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) und Benzylamin in Alkohol (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2428). — Goldbraune Prismen. F: 164°. Leicht löslich in warmem Eisessig, Aceton, Alkohol, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

2-Chlor-1-benzylimino-indanon-(3) bezw. **2-Chlor-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3)** [2]) $C_{16}H_{12}ONCl = C_6H_4<\frac{CO}{C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}>CHCl$ bezw. $C_6H_4<\frac{CO}{C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}>CCl$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) oder [Chlor-indonyl]-malonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 876) und Benzylamin in Alkohol (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2423). — Rote Säulen. Zersetzungspunkt: 182°. Mit gelber Farbe löslich in alkoholischem Kali.

2-Brom-1-benzylimino-indanon-(3) bezw. **2-Brom-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3)** [2]) $C_{16}H_{12}ONBr = C_6H_4<\frac{CO}{C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}>CHBr$ bezw. $C_6H_4<\frac{CO}{C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)}>CBr$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 385) und Benzylamin in Alkohol (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2428). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin.

N-Benzyl-benzilmonoisoxim $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N<\frac{}{O}>C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4282.

[1]) Bezifferung von „Toluchinon" in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

[2]) Bezifferung von „Inden" in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Benzylaminoacetaldehyd-diäthylacetal, Benzylaminoacetal, Benzylacetalylamin $C_{13}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,5 Tln. Natrium in eine warme Lösung von 1 Tl. Benzalaminoacetal (Bd. VII, S. 214) in 20 Tln. absol. Alkohol (E. Fischer, *B.* **26**, 467). Beim Kochen von $2^1/_2$ Tln. Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) mit 1 Tl. Benzylchlorid (E. F.). Durch Erhitzen von Benzylamin mit Chloracetal (Bd. I, S. 611) auf 130—140° (Rügheimer, Schön, *B.* **41**, 17). — Öl; Kp_{14}: 153—155° (R., Sch.); Kp_{16}: 157° (korr.); siedet bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung zwischen 280° und 290°; sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol (E. F.).

β-Benzylamino-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von β-Benzalamino-propionaldehyd-diäthylacetal (Bd. VII, S. 214) mit Natrium und Alkohol (Wohl, Wohlberg, *B.* **34**, 1922). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 156°. D^{17}: 0,9799. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton. — Wird von konz. Salzsäure in das Phenylpyrrolin $\begin{matrix} HC \cdot CH(C_6H_5) \\ \| \\ HC \text{———} CH_2 \end{matrix} \!\!>\! NH$ (Syst. No. 3071) übergeführt.

Salicylalbenzylamin, Salicylaldehyd-benzylimid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Benzylamin (Mason, Winder, *Soc.* **65**, 191). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 29°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Petroläther mit blaßgelber, in Äther, Alkohol und Benzol mit intensiv gelber Farbe. — $Cu(C_{14}H_{12}ON)_2$. Olivgrüne Nadeln. F: 204° (Delépine, *Bl.* [3] **21**, 945).

N-Benzyl-isosalicylaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \underset{O}{<\!\!\!-\!\!\!>} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und sein Benzoylderivat s. Syst. No. 4221.

[4-Oxy-benzal]-benzylamin, 4-Oxy-benzaldehyd-benzylimid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) mit Benzylamin (Mason, Winder, *Soc.* **65**, 192). — Prismen (aus Alkohol). F: 205—206°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Petroläther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

Anisalbenzylamin, Anisaldehyd-benzylimid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Benzylamin (Padoa, *R. A. L.* [5] **18** I, 698). — Weiße Krystalle (aus Petroläther). F: 33°.

N-Benzyl-4-oxy-isobenzaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \underset{O}{<\!\!\!-\!\!\!>} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und seinen Methyläther (**N-Benzyl-isoanisaldoxim**) s. Syst. No. 4221.

[Phenylbenzylamino-methylen]-acetylaceton, [Benzylanilino-methylen]-acetylaceton $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH : C(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Äthoxymethylenacetylaceton (Bd. I, S. 854) und Benzylanilin bei 140—150° (Claisen, *A.* **297**, 69). — Nadeln (aus Essigester). F: 106°.

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure-benzylamid, N-Benzyl-formamid, Formylbenzylamin $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben Oxalsäure-mono- und -bisbenzylamid beim Erhitzen von saurem oxalsauren Benzylamin auf 180—190° (Holleman, *R.* **13**, 413, 414). — Krystallinisch. F: 49°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Phenyl-N'-benzyl-formamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isoformanilid-O-methyläther (S. 235) und Benzylamin (Comstock, Clapp, *Am.* **13**, 528). — Prismen. F: 80°.

Ameisensäure-phenylbenzylamid, N-Benzyl-formanilid, Formyl-benzylanilin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Anilinformiat und freier Ameisensäure über 125° (Wallach, *A.* **343**, 71). — F: 48°.

Ameisensäure-dibenzylamid, N.N-Dibenzyl-formamid, Formyldibenzylamin $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (Leuckart, *B.* **18**, 2342, 2344). Durch Erhitzen von salzsaurem Dibenzylamin mit Natriumformiat (L., Bach, *B.* **19**, 2128). — F: 52°; siedet unter teilweiser Zersetzung oberhalb 360° (L., B.).

Essigsäure-benzylamid, N-Benzyl-acetamid, Acetylbenzylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Benzylamin mit Eisessig (STRAKOSCH, *B.* **5**, 697). Bei der Einw. von Benzylchlorid auf 2 Mol. Acetamid (RUDOLPH, *B.* **12**, 1297). — Blättchen (aus Äther oder Petroläther). F: 60—61°; siedet oberhalb 300° (AMSEL, HOFMANN, *B.* **19**, 1286). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.), ziemlich schwer in Petroläther (R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 462. Sehr beständig; wird von wäßr. Alkalien und Säuren nicht angegriffen (ST.). Zerfällt mit alkoh. Kalilauge in Benzylamin und Essigsäure (R.).

Essigsäure-phenylbenzylamid, N-Benzyl-acetanilid, Acetyl-benzylanilin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natriumacetanilid mit überschüssigem Benzylchlorid (BLACHER, *B.* **29**, 2354). Durch Eintropfen von Acetylchlorid in 200° heißes Dibenzylanilin (AUGER, *C. r.* **139**, 300). — Tafeln. F: 58° (AU.). Kp_{40}: 230° bis 240° (B.). Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln (AU.).

Essigsäure-[(2.4.6-trichlor-phenyl)-benzylamid], N-Benzyl-N-acetyl-2.4.6-trichlor-anilin $C_{15}H_{12}ONCl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_2Cl_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — [2.4.6-Trichlor-phenyl]-benzylamin durch Erwärmen mit Eisessig und Acetylchlorid unter Druck im Wasserbade oder durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180204; *C.* **1907** I, 682). — F: 61° (B. A. S. F., D. R. P. 180204). — Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142.

Essigsäure-[(2.3.4.6-tetrachlor-phenyl)-benzylamid], N-Benzyl-N-acetyl-2.3.4.6-tetrachlor-anilin $C_{15}H_{11}ONCl_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6HCl_4)\cdot CO\cdot CH_3$. F: 80—81°; Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142.

Essigsäure-[(2.3.5.6-tetrachlor-phenyl)-benzylamid], N-Benzyl-N-acetyl-2.3.5.6-tetrachlor-anilin $C_{15}H_{11}ONCl_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6HCl_4)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des — nicht näher beschriebenen — Essigsäure-2.3.5.6-tetrachlor-anilids durch Benzylchlorid in Alkohol (B. A. S. F., D. R. P. 180203; *C.* **1907** I, 681). — F: 97° (B. A. S. F., D. R. P. 180203). — Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142.

Essigsäure-[pentachlorphenyl-benzylamid], Benzyl-acetyl-pentachloranilin $C_{15}H_{10}ONCl_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6Cl_5)\cdot CO\cdot CH_3$. F: 140° (B. A. S. F., D. R. P. 176474; *C.* **1907** I, 142).

Essigsäure-[(4-nitro-phenyl)-benzylamid], N-Benzyl-N-acetyl-4-nitro-anilin $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Benzyl-4-nitro-anilin mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 779). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108—109°.

Essigsäure-[(3.4.5.6-tetrachlor-2-nitro-phenyl)-benzylamid], N-Benzyl-N-acetyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-nitro-anilin $C_{15}H_{10}O_3N_2Cl_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6Cl_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure in Gegenwart von Wasser und Xylol N-Benzyl-N-acetyl-3.4.5.6-tetrachlor-phenylendiamin-(1.2) (Syst. No. 1755) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 178299; *C.* **1907** I, 197).

Chloressigsäure-phenylbenzylamid, Chloracetyl-benzylanilin $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Behandlung von 20 g Benzylanilin mit 8 g Chloracetylchlorid in Gegenwart von Benzol (FRERICHS, *Ar.* **241**, 218). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80—81°.

α-Brom-propionsäure-benzylamid, [α-Brom-propionyl]-benzylamin $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Benzylamin mit α-Brom-propionylbromid in Benzollösung (BISCHOFF, *B.* **31**, 3236). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°.

α-Brom-propionsäure-phenylbenzylamid, [α-Brom-propionyl]-benzylanilin $C_{16}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Benzylanilin mit α-Brom-propionylbromid in Äther- oder Benzollösung (BISCHOFF, *B.* **31**, 2676). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Rhombisch (DOSS, *B.* **31**, 2676). F: 78°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform (B., *B.* **31**, 2676). — Über Umsetzungen mit den Alkalisalzen substituierter Phenole (o-Kresol, Thymol, Carvacrol) vgl. B., *B.* **37**, 4342.

α-Brom-buttersäure-benzylamid, [α-Brom-butyryl]-benzylamin $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylamin und α-Brom-buttersäure-bromid in Benzol (B., *B.* **31**, 3236). — Nadeln (aus Benzol). F: 74°.

α-Brom-buttersäure-phenylbenzylamid, [α-Brom-butyryl]-benzylanilin $C_{17}H_{18}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylanilin und α-Brom-

buttersäure-bromid in Äther oder Benzol (B., *B.* **31**, 2676). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 50—54°.

α-Brom-isobuttersäure-benzylamid, [α-Brom-isobutyryl]-benzylamin $C_{11}H_{14}ONBr$ $= C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylamin und α-Brom-isobuttersäure-bromid in Benzol (B., *B.* **31**, 3236). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 72°.

α-Brom-isobuttersäure-phenylbenzylamid, [α-Brom-isobutyryl]-benzylanilin $C_{17}H_{18}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylanilin und α-Brom-isobuttersäure-bromid in Äther (B., *B.* **31**, 2677). — Öl.

α-Brom-isovaleriansäure-benzylamid, [α-Brom-isovaleryl]-benzylamin $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylamin und α-Brom-isovaleriansäure-bromid in Benzol (B., *B.* **31**, 3236). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°.

α-Brom-isovaleriansäure-phenylbenzylamid, [α-Brom-isovaleryl]-bensylanilin $C_{18}H_{20}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylanilin und α-Brom-isovaleriansäure-bromid in Äther (B., *B.* **31**, 2677). — Prismen (aus 96%igem Alkohol). F: 95° bis 96°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin sowie in Äther, Chloroform und CS_2.

Crotonsäure-phenylbenzylamid, Crotonoyl-benzylanilin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von [α-Brom-butyryl]-benzylanilin mit Natriumphenolat in Toluol, neben [α-Phenoxy-butyryl]-benzylanilin und Phenol (B., *B.* **34**, 2136). — Krystalle. F: 82°.

Methacrylsäure-phenylbenzylamid, Methacryloyl-benzylanilin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von [α-Brom-isobutyryl]-benzylanilin mit Natriumphenolat in Toluol (B., *B.* **34**, 2137). — Nicht rein erhalten. Kp_{15}: 204°.

β.β-Dimethyl-acrylsäure-phenylbenzylamid, [β.β-Dimethyl-acryloyl]-benzylanilin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim 10-stdg. Kochen von [α-Brom-isovaleryl]-benzylanilin mit Natriumphenolat in Xylol (B., *B.* **34**, 2138). — Gelbes Öl. Nicht ganz rein erhalten. Kp_{20}: 226°.

Dimethylpropenylessigsäure-benzylamid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Dimethylpropenylessigsäure (Bd. II, S. 448) und Benzylamin im Ölbade auf 180° (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 221). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{20}: 190°.

Benzoesäure-benzylamid, N-Benzyl-benzamid, Benzoylbenzylamin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 13-stdg. Kochen von 3,5 g Benzamidnatrium, suspendiert in 50 ccm Xylol, mit 3 g Benzylchlorid (BLACHER, *B.* **28**, 434). Aus Benzylamin und Benzoylchlorid in Äther (BECKMANN, *B.* **23**, 3334). Aus Methylendibenzoat (Bd. IX, S. 147) und Benzylamin (DESCUDÉ, *C. r.* **135**, 974). Bei gelindem Erwärmen von N-Benzyl-isobenzaldoxim $C_6H_5\cdot HC\overset{}{\underset{O}{<\!\!>}}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4194), gelöst in trocknem Benzol, mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid, $POCl_3$ (BE., *B.* **23**, 3332; **28**, 2273) oder Benzolsulfochlorid oder bei der Einw. von Phthalylchlorid in der Kälte (BE., *B.* **37**, 4137). Aus N-Benzyl-isobenzaldoxim mit Benzolsulfochlorid oder Phthalylchlorid in Gegenwart von KOH (BE., *B.* **37**, 4138). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol). F: 104—105° (DE.), 105—106° (BE., *B.* **23**, 3334), 105—107° (BL.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Äther, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (DE.). — Liefert beim 3-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,71) im geschlossenen Rohr auf 175° Ammoniak und Benzoesäure; konz. Salzsäure gibt bei 179° Benzylamin und Benzoesäure (BE., *B.* **23**, 3333). Gibt mit PBr_5 ein Reaktionsprodukt, das bei der Destillation im Vakuum Benzylbromid und Benzonitril liefert (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2020).

N-Benzyl-benzamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1,8 g salzsaurem Benzimino-äthyläther (Bd. IX, S. 271), gelöst in 6 ccm Alkohol, und 2 g Benzylamin (HOFMANN, GABRIEL, *B.* **25**, 1585). Beim Behandeln einer Lösung von 8 g 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Dibenzenylazsulfim) $C_6H_5\cdot C\overset{N\cdot S}{\underset{N}{\lessgtr}}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) in 200 ccm 96%igem Alkohol und 60 ccm Salzsäure (D: 1,13) mit Zink (H., *B.* **2**, 647; WANSTRAT, *B.* **6**, 335; H., G.). — Blättchen (aus Äther). F: 77—78° (H., G.). — Bei der Destillation entstehen Benzylamin, Benzonitril und Kyaphenin (Syst. No. 3818) (H., G.). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf ca. 200° in Benzoesäure, Benzylchlorid und NH_3 (H., G.). — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 222° bis 225° (H., G.). — $2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°) (H., *B.* **2**, 648).

N-Phenyl-N'-benzyl-benzamidin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-phenylimid-chlorid (S. 272) und 2 Mol.-Gew. Benzylamin (BECKMANN, FELLRATH,

A. **273**, 9; vgl. v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1787). Aus Benzoesäure-benzylimid-chlorid (S. 1047) und Anilin in Ligroin (LANDER, *Soc.* **83**, 327). Beim Erwärmen der Verbindung $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)$ / $C_6H_5\cdot N$——CO >O (Syst. No. 4547) mit Natriumäthylat und Alkohol (BE., *B.* **23**, 3337; BE., FE., *A.* **273**, 4; vgl. BE., *B.* **27**, 1957). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 99—100° (LA.), 100° (BE., FE., *A.* **273**, 9). Sehr leicht löslich in Äther, Petroläther und Benzol (BE.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und absol. Alkohol entstehen neben wenig Anilin Benzylamin und Benzylanilin (BE., FE., *A.* **273**, 17).

N-Benzyl-N'-benzoyl-benzamidin $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274), gelöst in Äther, und Benzylamin (BECKMANN, SANDEL, *A.* **288**, 287). Durch Erhitzen von N-Benzoyl-benzamidin (Bd. IX, S. 284) mit salzsaurem Benzylamin und etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (B., S., *A.* **288**, 293). — Krystalle. F: 147°.

N-Benzyl-benzamidoxim, Benzoezäure-benzylamid-oxim $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzhydroximsäurechlorid (Bd. IX, S. 316) und Benzylamin in absol. Äther (WERNER, HERBERGER, *B.* **32**, 2695). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-N-benzyl-benzamidoxim, Benzoezäure-benzylamid-oxim-[2.4-dinitro-phenyläther] $C_{20}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus N-Benzyl-benzamidoxim und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (W., H., *B.* **32**, 2696). — Hellgelbe Nadelbüschel (aus viel Alkohol). F: 130°. Löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

Benzoezäure-methylbenzylamid, N-Methyl-N-benzyl-benzamid, Benzoyl-methylbenzylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Umlagerung von N-Benzyl-benziminomethyläther durch wenig Methyljodid oder durch 12-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (LANDER, *Soc.* **83**, 407). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 213—214°.

N-Methyl-N'-phenyl-N-benzyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Methylbenzylamin und Benzoesäure-phenylimid-chlorid (S. 272) auf 100° (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 7). — Krystalle (aus Petroläther). F: 67°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit Natriumamalgam und absol. Alkohol Methylbenzylamin, Benzylanilin und wenig Anilin (B., F., *A.* **273**, 18). Konz. Salzsäure spaltet bei 200° in Benzoesäure, Anilin und Methylbenzylamin (B., F., *A.* **273**, 20).

Benzoesäure-äthylbenzylamid, N-Äthyl-N-benzyl-benzamid, Benzoyl-äthylbenzylamin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Umlagerung von N-Benzyl-benziminoäthyläther durch wenig Äthyljodid oder durch 8-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120—130° (LANDER, *Soc.* **83**, 407). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 214—216°.

Benzoezäure-phenylbenzylamid, N-Benzyl-benzanilid, Benzoyl-benzylanilin $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin und Benzoylchlorid (FLEISCHER, *A.* **138**, 229) in Gegenwart von Natronlauge (v. BRAUN, *B.* **37**, 2816; MERCK, D. R. P. 168728; *Frdl.* **8**, 1057; *C.* **1906** I, 1469). — Säulen (aus Alkohol). F: 102° (M.), 104° (F.). Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (v. B.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther (F.). — Wird durch Erhitzen mit PCl_5 auf 150—160° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser in Benzanilid und Benzylchlorid übergeführt (v. B.; M.).

Benzoezäure-[(2.3.4.6-tetrachlor-phenyl)-benzylamid], N-Benzyl-N-benzoyl-2.3.4.6-tetrachlor-anilin $C_{20}H_{13}ONCl_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6HCl_4)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des — nicht näher beschriebenen — Benzoesäure-[2.3.4.6-tetrachloranilids] durch Benzylchlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180203; *C.* **1907** I, 681). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. — Anwendung als Campherersatz in der Celluloidfabrikation: B. A. S. F.

Benzoezäure-[(4-nitro-phenyl)-benzylamid], N-Benzyl-N-benzoyl-4-nitro-anilin $C_{20}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf N-Benzyl-4-nitro-anilin (MELDOLA, SALMON, *Soc.* **53**, 780). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194°.

N.N'-Diphenyl-N-benzyl-benzamidin $C_{26}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin und Benzoesäure-phenylimid-chlorid (S. 272) (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 11). — F: 111°.

Benzoezäure-[p-tolyl-benzylamid], N-Benzyl-[benz-p-toluidid], Benzoyl-benzyl-p-toluidin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Benzyl-p-toluidin (RABAUT, *Bl.* [3] **8**, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87° bis 88°. Kp_{20}: 275—285°.

Benzoesäure-dibenzylamid, N.N-Dibenzyl-benzamid, Benzoyldibenzylamin $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Dibenzylamin und Benzoylchlorid in Benzol (FRANZEN, *B.* **42**, 2466). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112° bis 113°.

Acetyl-benzoyl-benzylamin $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzyl-isobenzaldoxim $C_6H_5\cdot HC\overset{}{\underset{O}{<>}}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4194) mit Essigsäureanhydrid (BECKMANN, *B.* **26**, 2279). — Flüssigkeit. Nicht rein erhalten. — Beim Erhitzen entsteht ein blauer Farbstoff.

N-Benzyl-benziminomethyläther $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Äthyläther (LANDER, *Soc.* **83**, 328). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 178° bis 180°.

N-Benzyl-benziminoäthyläther $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-benzylimid-chlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (LANDER, *Soc.* **83**, 328). — Farb- und geruchloses Öl. Kp_{12}: 186—188°. — Oxydiert sich an der Luft zu Dibenzamid. Wird durch Mineralsäuren hydrolysiert zu Äthylbenzoat und Benzylamin.

Benzoesäure-benzylimid-chlorid, N-Benzyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzyl-benzamid und PCl_5 (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1788; LEY, HOLZWEISSIG, *B.* **36**, 19). — Öl. Kp_{80}: 104°; Kp_{90}: 110° (v. P., HEI.). Raucht an der Luft (v. P., HEI.). — Wird beim Destillieren unter 80 mm Druck fast vollständig in Benzonitril und Benzylchlorid dissoziiert (LEY, HO.; vgl. LANDER, *Soc.* **83**, 326). Spaltet sich beim Erwärmen mit Anilin (in Äther) in Benzonitril und Benzylanilin (v. P., HEI.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzyl-benzimidchlorid und Methylanilin in Benzol (LANDER, *Soc.* **83**, 327). Man verwandelt Benzoesäure-methylanilid (S. 269) durch PCl_5 in das Dichlorid $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ und behandelt dieses mit Benzylamin (v. BRAUN, *B.* **37**, 2681). Aus N-Phenyl-N'-benzyl-benzamidin und CH_3I (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 5; LA.). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 89—90° (LA.), 90,5° (BE., F., *A.* **273**, 5). — Liefert mit Natriumamalgam und absol. Alkohol Dibenzylamin und Methylanilin (BE., F., *A.* **273**, 22). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° entstehen Benzoesäure, Benzylamin und Methylanilin (BE., F., *A.* **273**, 25).

Verbindung $C_{21}H_{19}N_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Versetzen der Lösung von N-Methyl-N-phenyl-N'-benzyl-benzamidin in wenig $CHCl_3$ mit Brom (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 26). — Blättchen (aus Alkohol). F: 102°. — $C_{21}H_{19}N_2Br + HBr$. Schmilzt unter Zersetzung bei 228—229°.

Dibenzoylbenzylamin, N-Benzyl-dibenzamid $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus N-Benzyl-benzamid beim Kochen mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* **23**, 2275). Aus N-Benzyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid (B.). — Krystalle (aus Äther). F: 107—108°. Unlöslich in Petroläther. Beim Erhitzen entsteht ein blaues Öl.

p-Toluylsäure-benzylamid, p-Toluyl-benzylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzylamin auf Di-p-toluyl-furoxan

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C\text{——}C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\ \ | >O\\ \qquad\qquad\quad N\cdot O\cdot N\end{array}$$

(Syst. No. 4641) (BOESEKEN, *R.* **16**, 325). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 133° (B., *R.* **16**, 326).

Hydrozimtsäure-benzylamid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrozimtsäurechlorid und Benzylamin in siedendem absol. Äther bei Gegenwart überschüssiger wasserfreier Soda (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 325). — Krystalle (aus Ligroin). Erweicht bei 81° und schmilzt bei 84—85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig, CS_2, Chloroform und CCl_4.

Rechtsdrehendes Methylbenzylessigsäure-phenylbenzylamid $C_{23}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehendem Methylbenzylessigsäurechlorid (Bd. IX, S. 542) und Benzylanilin (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 447). — F: 69—70°. $[\alpha]_D$: +8,8° (in Chloroform; 0,3079 g in 20 ccm).

Inaktives Methylbenzylessigsäure-phenylbenzylamid $C_{23}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus inaktivem Methylbenzylessigsäurechlorid und Benzylanilin (K., S., *Soc.* **85**, 445). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 69—70°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Oxalsäure-monobenzylamid, Benzyloxamidsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Benzylaminsalz entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von saurem oxal-

sauren Benzylamin auf 180—190° (HOLLEMAN, R. 13, 415). Benzyloxamidsäure bildet sich beim Schütteln von 6,3 g Cyanacetyl-benzylamin mit 300 ccm gesättigter Permanganatlösung (GUARESCHI, *Atti R. Accad. Scienze Torino* 27, 1020; B. 26 Ref., 92). — Tafeln (aus Wasser). F: 128—129° (G.). — $AgC_9H_8O_3N$. Tafeln (aus heißem Wasser) (G.). — Benzylaminsalz $C_9H_9O_3N + C_7H_9N$. Prismen (aus Alkohol). F: 158° (H.).

Oxalsäure-bis-benzylamid, N.N'-Dibenzyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäurediäthylester mit Benzylamin (STRAKOSCH, B. 5, 694). In geringer Menge beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Benzylamin auf 180—190°, neben anderen Produkten (HOLLEMAN, R. 13, 413). Beim Kochen von Oxalsäure-bis-benzylamidin mit Salzsäure (ST.). — Nadeln (aus konz. Essigsäure), Schuppen (aus Alkohol). F: 216° (ST.), 218° (HO.). Schwer löslich in heißem Alkohol (ST.).

Oxalsäure-bis-benzylamidin, „Cyanbenzylamin" $C_{16}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(NH_2) \cdot C(NH_2):N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Cyan (Bd. II, S. 549) in kalte Benzylaminlösung (STRAKOSCH, B. 5, 693). Man erhitzt überschüssiges Benzylamin mit Oxalsäure-bis-iminoäthyläther (Bd. II, S. 547) erst 20 Minuten lang auf 100°, dann 5 Minuten auf 110—120° (VORLÄNDER, B. 24, 806). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150° (V.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (ST.). — $C_{16}H_{18}N_4 + 2HCl$. Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser (ST.).

Dithiooxalsäure-bis-benzylamid, N.N'-Dibenzyl-dithiooxamid $C_{16}H_{16}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) in 3—4 Tln. Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Benzylamin (WALLACH, A. 262, 357). Aus N.N'-Dibenzyl-oxamid und P_2S_5 (W.). — Gelbrote Krystalle (aus heißem Essigester). F: 115°. Schwer löslich in warmem Alkohol, etwas leichter in Äther, leicht in heißem Essigester.

Oxalsäure-phenylester-phenylbenzylamid $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin und Oxalsäure-diphenylester bei 7-stündigem Kochen oder beim langsamen Erhitzen unter 50 mm Druck auf 110—130° (BISCHOFF, FRÖHLICH, B. 39, 3979). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 93—94°. Leicht löslich außer in Ligroin.

Oxalsäure-bis-dibenzylamid, Tetrabenzyloxamid $C_{30}H_{28}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man läßt eine Lösung von 5 g Chlorameisensäure-dibenzylamid in absol. Äther einen Tag lang mit 0,46 g Natrium stehen (HAMMERICH, B. 25, 1825). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

Oxalsäure-dibenzylamid-nitril, Dibenzyl-cyanformamid $C_{16}H_{14}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CN$. *B.* Die Cyansilberverbindung entsteht beim Kochen einer alkoh. Lösung von Chlorameisensäure-dibenzylamid mit überschüssigem AgCN (HAMMERICH, B. 25, 1827). — $C_{16}H_{14}ON_2 + AgCN$. Nadeln (aus Alkohol). F: 165—167°. Unlöslich in Äther, Benzol, Eisessig und Ligroin.

Malonsäure-benzylamid-nitril, Cyanacetyl-benzylamin $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Benzylamin und Cyanessigester (GUARESCHI, *Atti R. Accad. Scienze Torino* 27, 222; B. 25 Ref., 326; vgl. G., C. 1901 I, 578). — Krystalle. F: 123—124,5°; destilliert bei 339—340° unter teilweiser Zersetzung; 1 Tl. löst sich bei 17° in 769 Tln. und bei 22° in 665 Tln. Wasser (G., *Atti R. Accad. Scienze Torino* 27, 223; B. 25 Ref., 326). — Kaliumpermanganat oxydiert zu Benzyloxamidsäure (G., *Atti R. Accad. Scienze Torino* 27, 1020; B. 26 Ref., 92).

Bernsteinsäure-mono-benzylamid, N-Benzyl-succinamidsäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 5 bis 10 Minuten langem Kochen von N-Benzylsuccinimid (Syst. No. 3201) mit einer wäßr. Lösung von 1/2 Mol.-Gew. Barythydrat (WERNER, Soc. 55, 630). — Prismen (aus Alkohol). F: 139°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und CS_2. — $AgC_{11}H_{12}O_3N$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_{12}O_3N)_2$. Prismen (aus Wasser).

Bernsteinsäure-methylester-benzylamid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Bernsteinsäure-mono-benzylamid mit Acetylchlorid und versetzt das ölige Reaktionsprodukt mit Methylalkohol und Äther (VAN DER MEULEN, R. 15, 342). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 61—64°. Leicht löslich in Aceton, sehr leicht in Alkohol, Benzol, unlöslich in Petroläther.

Bernsteinsäure-amid-benzylamid, N-Benzyl-succinamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen von N-Benzyl-succinimid (Syst. No. 3201) und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (WERNER, Soc. 55, 632). — Prismen (aus Alkohol). F: 189°.

Bernsteinsäure-bis-benzylamid, N.N'-Dibenzyl-succinamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Bern-

steinsäurediäthylester und Benzylamin in Alkohol (WERNER, *Soc.* 55, 631). — Tafeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Unlöslich in Wasser, CS_2 und in kaltem Benzol.

Fumarsäure-mono-benzylamid, N-Benzyl-fumaramidsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Fumarsäure und Fumarsäurechlorid auf 190—200° bis zum vollständigen Schmelzen der Fumarsäure und behandelt die Schmelze mit einer Lösung von Benzylamin in Benzol (W. A. VAN DORP, G. C. A. VAN DORP, *R.* 25, 99). — Tafeln (aus Alkohol). F: 230—233° (Zers.).

Maleinsäure-mono-benzylamid, N-Benzyl-maleinamidsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Benzyl-maleinsäure-imid (Syst. No. 3202) und konz. Kalilauge (GIUSTINIANI, *G.* 22 I, 172). Aus Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und Benzylamin (PIUTTI, G., *G.* 26 I, 438). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 138°; unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (P., G.).

Phthalsäure-mono-benzylamid, N-Benzyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Benzylamin auf Phthalsäureanhydrid (HOOGEWERFF, W. A. VAN DORP, *R.* 13, 99 Anm.). Beim $1^1/_2$-stdg. Kochen von N-Benzylphthalimid $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3210) mit der berechneten Menge konz. Kalilauge (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* 31, 2740). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). Schmilzt bei 152° (H., v. D.), 154° (G., L.) unter Aufschäumen. — Geht beim Schmelzen in N-Benzylphthalimid über (G., L.). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf ca. 60° N-Benzylisophthalimid $C_6H_4<\substack{C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)\\CO}>O$ (Syst. No. 2479) (H., v. D.). Wird durch Anilin bei 65°, durch Chinolin und Pyridin bei 100° in N-Benzyl-phthalimid übergeführt; beim Erwärmen mit Benzylamin auf 65° oder 100° entsteht N.N'-Dibenzyl-phthalamid; beim Erhitzen mit β-Naphthylamin auf 100° entsteht N-β-Naphthyl-phthalimid (TINGLE, LOVELACE, *Am.* 38, 650). — $AgC_{15}H_{12}O_3N$. Nädelchen. Zersetzt sich bei ca. 188°; färbt sich am Licht violett (G., L.).

Phthalsäure-p-toluidid-benzylamid, N-p-Tolyl-N'-benzyl-phthalamid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schmelzen von N-p-Tolylphthalamidsäure mit Benzylamin (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 31, 1160). — Krystalle (aus Benzol). F: 153°.

Phthalsäure-bis-benzylamid, N.N'-Dibenzyl-phthalamid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[3-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1890), N-Benzyl-phthalamidsäure (TI., LOVELACE, *Am.* 38, 651), N-α-Naphthyl-phthalamidsäure (TI., RO.) oder N-β-Naphthyl-phthalamidsäure (TI., LO., *Am.* 38, 649; TI., RO.; TI., BRENTON, *Am. Soc.* 31, 1161) beim Erwärmen mit Benzylamin. — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (TI., LO.).

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und Kohlensäure.

Benzylcarbamidsäure $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Das Benzylaminsalz entsteht aus Benzylamin und CO_2 (CANNIZZARO, *A. Spl.* 4, 25; BISCHOFF, *B.* 30, 3172; vgl. FICHTER, BECKER, *B.* 44 [1911], 3482). Das Salz entsteht ferner bei der trocknen Destillation von α-Amino-phenylessigsäure (Syst. No. 1905) (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1970). — Benzylaminsalz $C_8H_9O_2N + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 99° (T., FR.), 104° (BI.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser; verflüchtigt sich mit Wasserdampf (T., FR.). Alkalien zersetzen unter Abscheidung von Benzylamin; Salzsäure entwickelt Kohlensäure (T., FR.).

Benzylcarbamidsäure-methylester, Benzylurethylan $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäureamid (Bd. IX, S. 437) in absol. Methylalkohol mit Brom und methylalkoholischem Natriummethylat (WEERMAN, JONGKEES, *R.* 25, 243). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 64—65°.

Benzylcarbamidsäure-äthylester, Benzylurethan $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäureamid in absol. Alkohol mit Brom und alkoh. Natriumäthylat (WEERMAN, JONGKEES, *R.* 25, 243). Beim Kochen von Phenylessigsäureazid (Bd. IX, S. 447) mit absol. Alkohol (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] 64, 320). Aus Benzylamin und Chlorameisensäure-äthylester in Gegenwart von Natronlauge (HANTZSCH, *B.* 31, 180; v. PECHMANN, *B.* 31, 2644). Bei der Einw. von Nitrosourethan auf Benzylamin in Äther (v. P., *B.* 31, 2644). — Blätter (aus Ligroin). F: 44° (v. P.), 46° (CU., BOE.), 48—49° (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, sehr schwer in kaltem Wasser; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (CU., BOE.). Elektrische Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* 61, 232.

Benzylharnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Neben N.N'-Dibenzyl-harnstoff beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Alkohol und Kaliumcyanat (CANNIZZARO, *G.* 1, 41). Neben N.N'-Dibenzyl-harnstoff beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Harnstoff in Alkohol (CA.). Beim kurzen Kochen von salzsaurem Benzylamin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (PATERNÒ, SPICA, *G.* 5, 388; B. 9, 81). Beim Kochen von Benzylcyanamid mit Salzsäure (STRAKOSCH, *B.* 5, 694). Aus Benzylisocyanat und alkoh. Ammoniak (LETTS, B. 5, 91). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—147,5° (CA.). 100 ccm der Lösung in Wasser enthalten bei 45° 1,71 g, in Aceton bei 23° 3,10 g, in Äther bei 22,5° 0,053 g und in Benzol bei 44,2° 0,0547 g (WALKER, WOOD, *Soc.* 73, 626). Ziemlich leicht löslich in warmem Glycerin (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* 1905 II, 117). — Zerfällt bei 200° in Ammoniak und N.N'-Dibenzyl-harnstoff (CA.). Auch beim Erwärmen in Glycerinlösung entsteht neben NH_3 etwas N.N'-Dibenzyl-harnstoff (OE. DE CO., CHAU., *C.* 1905 II, 117). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch reines CO_2, Ammoniumsulfat und etwas Benzylisocyanat (OE. DE CO., *C. r.* 128, 366). Bei gemäßigter Einw. von Chlor auf die gesättigte wäßr. Lösung von Benzylharnstoff entsteht N'-Chlor-N-benzyl-harnstoff, bei raschem Einleiten des Gases N.N'-Dichlor-N-benzyl-harnstoff; beim Einleiten von Chlor in die mit Wasser überschichtete Lösung von Benzylharnstoff in Chloroform entsteht N.N'.N'-Trichlor-N-benzyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 95, 134).

N-Äthyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von N-Äthyl-N'-benzyl-thioharnstoff (S. 1052) mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* 67, 562). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 104—105°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'-benzyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Entschwefeln von N-[d-sek.-Butyl]-N'-benzyl-thioharnstoff (S. 1052) mit $AgNO_3$ (URBAN, *Ar.* 242, 71, 77). — Nadeln. F: 105°. $[\alpha]_D^{20}$: +16,9° (in $^1/_8$ n-alkoh. Lösung); +15,56° (in $^n/_8$-Chloroform-Lösung).

N-Isobutyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus rohem Benzylcarbamidsäurechlorid (erhalten durch Überleiten von $COCl_2$ über geschmolzenes salzsaures Benzylamin) und Isobutylamin (KÜHN, RIESENFELD, B. 24, 3818). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79°.

N-l-Menthyl-N'-benzyl-harnstoff (Derivat des l-Menthylamins in neuerem Sinn; vgl. S. 19) $C_{18}H_{28}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Menthyl]-isocyanat (S. 25) und Benzylamin (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 91, 305). — Mikrokrystallinische Masse (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. $[\alpha]_D$: —51,47° (in Chloroform; 0,4060 g in 19,9 ccm Lösung), —59,26° (in Pyridin; 0,3914 g in 19,9 ccm Lösung), —56,80° (in Alkohol; 0,4292 g in 19,9 ccm Lösung).

N-Phenyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes des Phenacethydroxamsäure-acetats (Bd. IX, S. 446) mit Anilin in absol. Alkohol (THIELE, PICKARD, *A.* 309, 203). Aus rohem Benzylcarbamidsäurechlorid (erhalten durch Überleiten von $COCl_2$ über geschmolzenes salzsaures Benzylamin) und Anilin (KÜHN, RIESENFELD, B. 24, 3817). Aus Phenylisocyanat und Benzylamin in absol. Benzol (LEY, KRAFFT, B. 40, 703). Aus Benzylisocyanat und Anilin (LETTS, B. 5, 93). Beim Erwärmen von N'-Oxy-N-phenyl-N'-benzyl-formamidin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1934) mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid (LEY, KR.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (LETTS), 170° (LEY, KR.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (LETTS).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-benzyl-harnstoff $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus rohem Benzylcarbamidsäurechlorid (erhalten durch Überleiten von $COCl_2$ über geschmolzenes salzsaures Benzylamin) und 3-Nitro-anilin (KÜHN, RIESENFELD, *B.* 24, 3817). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

N-Methyl-N-phenyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus rohem Benzylcarbamidsäurechlorid und Methylanilin in alkoh. Lösung (KÜHN, RIESENFELD, B. 24, 3817). — F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

N-o-Tolyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus dem entsprechenden Thioharnstoff, gelöst in Alkohol, und $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* 67, 562). — Prismen (aus Alkohol). F: 188—188,5°.

N-m-Tolyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus dem entsprechenden Thioharnstoff und Silbernitrat (DIXON, *Soc.* 97, 563). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158,5—159°. Schwer löslich in Äther und Benzol.

N-p-Tolyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Benzylamin und p-Tolylisocyanat (KÜHN, HENSCHEL, B. 21, 505). — F: 180—181°. Einw. auf Phenylisocyanat: K., H.

N.N-Di-p-tolyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Di-p-tolyl-carbamidsäurechlorid und Benzylamin (HAMMERICH, *B.* **25**, 1822). — Säulen. F: 136—137°. Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

N.N'-Dibenzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus Benzylalkohol (Bd. VI, S. 430) und salpetersaurem Harnstoff bei 100° (CAMPISI, AMATO, *G.* **1**, 39; *B.* **4**, 412). Beim vorsichtigen Erwärmen von Phenylessigsäureazid (Bd. IX, S. 447) mit Wasser (CURTIUS, BOETZELEN, *J. pr.* [2] **64**, 321). Beim Kochen von Phenacethydroxamsäure-acetat (Bd. IX, S. 446) mit Alkalien (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 203). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Kaliumcyanat oder Harnstoff und Alkohol, neben Monobenzylharnstoff (CANNIZZARO, *G.* **1**, 41, 42). Beim Erhitzen von Benzylisocyanat und Wasser im geschlossenen Rohr im Wasserbade (LETTS, *B.* **5**, 92). Beim Erhitzen von Benzylharnstoff auf ca. 200° (CAN.). Beim Behandeln von N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff in Alkohol mit HgO (STRAKOSCH, *B.* **5**, 696). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (L.) und Eisessig (CU., B.). — Gibt ein Platindoppelsalz, verbindet sich aber nicht mit HCl oder HNO_3 (L.).

N-Benzyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Äthyl-N-benzyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (s. u.) und Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **27**, 218). — Prismen (aus Alkohol). F: 165—166°.

N'-Chlor-N-benzyl-harnstoff $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Bei nicht zu langem Einleiten von Chlor in die gesättigte wäßr. Lösung von Benzylharnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 134). — Weiße, krystallinische Masse. F: 85—90° (Zers.).

O-Äthyl-N-benzyl-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5)$: $N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (Bd. IX, S. 218) und Benzylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 208; **27**, 218). — Prismen (aus Alkohol). F: 89—90°.

Benzylcyanamid $C_8H_8N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Benzylamin in Essigester mit einer konz. wäßr. Lösung von Kaliumcyanid und Versetzen mit Brom in Essigester (MC KEE, *Am.* **36**, 211). Beim Einleiten von Chlorcyan in eine kalt gehaltene äther. Lösung von Benzylamin (STRAKOSCH, *B.* **5**, 694). — Platten (aus Äther). F: 43° (MC K.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.). — Geht beim Kochen mit Salzsäure in Benzylharnstoff über (ST.). Wandelt sich beim Aufbewahren in Tribenzylisomelamin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N{<}{C(:NH)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \atop C(:NH)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)}{>}C:NH$ (Syst. No. 3889) um (ST.).

N.N'-Dibenzyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_2C:NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Benzylamin mit einer alkoh. Lösung von Benzylcyanamid (STRAKOSCH, *B.* **5**, 695). Beim Einleiten von trocknem Chlorcyan in trocknes Benzylamin (ST.). — Blätter oder Platten (aus Alkohol). F: 100°. — $C_{15}H_{17}N_3 + HCl$. Blätter. F: 176°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

N-Benzyl-N'-guanyl-guanidin, ω-Benzyl-biguanid $C_9H_{13}N_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Benzylamin mit Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) auf ca. 157° (BEUTEL, *A.* **310**, 347). — Rechtwinklige Plättchen. Schmilzt gegen 147°. Zieht selbst an trockner Luft leicht CO_2 an und zersetzt sich bei andauerndem Erhitzen auf 100°. — $C_9H_{13}N_5 + HCl$. Tafeln. F: 197°. Zersetzt sich oberhalb 260°. 100 Teile Wasser von 20° lösen 43,8 Teile, von 100° ca. 156 Teile; 100 Teile Alkohol von 19° lösen 11,8 Teile. Schwer löslich in Äther und Benzol.

Schwefelsäure-benzylmonothiocarbamidsäure-anhydrid, Tropäolinsäure $C_8H_9O_4NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot SO_3H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(SH)\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Die Ammoniakverbindung des Silbersalzes wird erhalten, wenn man eine wäßr. Lösung des das Glykosid Glykotropäolin enthaltenden Extraktes des Samens von Tropaeolum majus mit Silbernitrat versetzt und den Niederschlag mit Ammoniaklösung behandelt (GADAMER, *B.* **32**, 2338; *Ar.* **237**, 117). — Ammoniakverbindung des Silbersalzes $C_8H_{13}O_4N_3S_2Ag_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(SAg)\cdot O\cdot SO_2\cdot OAg + 2NH_3$. Krystalle. Spaltet sich beim Lösen mit Natriumthiosulfat in Benzylsenföl, Natriumsulfat und Silbernatriumthiosulfat.

Benzylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem Benzylamin auf 150—160° (DIXON, *Soc.* **59**, 555). Aus Benzylsenföl und Ammoniak (D., *Soc.* **59**, 552) in alkoh. Lösung (SALKOWSKI, *B.* **24**, 2726). — Prismen (aus Wasser). F: 161—162° (D., *Soc.* **59**, 553), 164° (S.). Unlöslich in kaltem Wasser (D., *Soc.* **59**, 553). 1 Teil löst sich in ca. 61 Teilen kalten 95 volumprozentigen Alkohols (S.).

N-Methyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) und Benzylamin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **55**, 619). — Krystalle (aus Benzol). F: 74—74,5°.

N.N-Dimethyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylsenföl und Dimethylamin (D., *Soc.* **75**, 375). — Prismen (aus Alkohol). F: 98,5° bis 99,5° (korr.). Sehr leicht löslich in kochendem, ziemlich in kaltem Alkohol.

N-Äthyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Äthylsenföl und Benzylamin (DIXON, *Soc.* **55**, 300; HECHT, *B.* **25**, 819). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103° (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in CS_2 (D.), unlöslich in Petroläther (H.).

N-[d-sek.-Butyl]-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Benzylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 62). — Nadeln. F: 58°. $[\alpha]_D^{20}$: +19,6° (in $^n/_8$-alkoh. Lösung); $[\alpha]_D^{20}$: +17,1° (in $^n/_8$-Chloroform-Lösung).

N-Allyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen von Allylsenföl und Benzylamin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **59**, 559; HECHT, *B.* **25**, 820). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94° (D.), 93,5° (H.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in heißem Alkohol, löslich in Äther (D.).

N-[β-Chlor-allyl]-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{11}H_{13}N_2ClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CCl : CH_2$. *B.* Aus [β-Chlor-allyl]-senföl (Bd. IV, S. 219) und Benzylamin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **79**, 559). — Prismen (aus Benzol). F: 69°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther.

N-Phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zugießen einer alkoh. Lösung von Phenylsenföl (S. 453) zu einer alkoh. Benzylaminlösung (DIXON, *Soc.* **55**, 301). Aus salzsaurem β-Benzylhydroxylamin (Syst. No. 1934) durch Zusatz von Phenylsenföl und darauf von Soda (BECKMANN, *J. pr.* [2] **59**, 88). — Prismen (aus Alkohol). F: 153° (B.), 153—154° (D.). Löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in CS_2, unlöslich in Wasser (D.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl und Methylanilin in wenig Alkohol (DIXON, *Soc.* **59**, 563). — Prismen (aus Alkohol). F: 84—85°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Äthyl-N-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl und Äthylanilin (DIXON, *Soc.* **59**, 564). — Prismen (aus Alkohol). F: 91°; leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (D., *Soc.* **59**, 565). — Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen Benzylthioharnstoff und Äthylanilin (D., *Soc.* **91**, 540).

N-o-Tolyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylamin und o-Tolylsenföl in alkoh. Lösung bis nahe zum Siedepunkt (DIXON, *Soc.* **59**, 555). Aus Benzylsenföl und o-Toluidin (D.). — Prismen (aus Alkohol). F: 138—139°. Schwer löslich in Alkohol.

N-m-Tolyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benzylsenföl mit m-Toluidin in Alkohol (D., *Soc.* **59**, 556). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther.

N-p-Tolyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylsenföl mit p-Toluidin (D., *Soc.* **59**, 557). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Chloroform, wenig in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Benzylamin, Alkohol und CS_2 beim Kochen (STRAKOSCH, *B.* **5**, 696). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylamin und CS_2 mit $3^0/_0$igem H_2O_2 (v. BRAUN, *B.* **35**, 826). Aus Benzylsenföl und Benzylamin (WERNER, *Soc.* **59**, 406). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 146° (WE.), 148° (SALKOWSKI, *B.* **24**, 2724). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (ST.). — Geht beim Behandeln mit Alkohol und HgO in N.N'-Dibenzyl-harnstoff über (ST.). Wird von Hydrazin und Ätzkali in Alkohol im geschlossenen Rohr bei 130—135° nur langsam angegriffen, wobei sich Benzylamin und H_2S abspalten (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1715). Liefert mit Methyl-, Äthyl- und Propyljodid die entsprechenden S-Alkyl-N.N'-dibenzyl-isothioharnstoffe (S. 1059) (REIMARUS, *B.* **19**, 2348). Gibt mit Chloraceton und Alkohol 2-Benzylimino-4-methyl-3-benzyl-thiazolin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : C \langle {S \text{———} CH \atop N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4272) (MARCHESINI, *G.* **24** I, 66), mit ω-Brom-acetophenon 2-Benzylimino-4-phenyl-3-benzyl-thiazolin (Syst. No. 4279) (MA., *G.* **23** II, 440). Liefert bei 10 Minuten langem Kochen mit Essigsäure-

anhydrid N.N'-Dibenzyl-N-acetyl-thioharnstoff neben Benzylsenföl und Acetyl-benzylamin (W.).

N-Benzyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Benzylthioharnstoff mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* **59**, 408). In geringer Menge aus Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) und Benzylamin in Benzol in der Kälte (DIXON, *Soc.* **59**, 562). — Prismen (aus Alkohol). F: 128—129° (D.), 129—130° (W.). Leicht löslich in $CHCl_3$ (W.). — Bei der Destillation entstehen Acetylisothiocyanat, Benzylamin, Benzylsenföl und Acetamid (W.).

N-Benzyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylthiocarbimid (Bd. IX, S. 222) und Benzylamin (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 324). — Prismen. F: 145°.

N-Benzyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-Benzyl-thioharnstoff-N'-carbonsäuremethylester, a-Benzyl-monothioallophansäure-methylester[1] $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Carbomethoxy-thiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Benzylamin (DORAN, *Soc.* **79**, 908). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung gibt mit neutralem $AgNO_3$ eine weiße, mit alkalischem eine schwarze Fällung. Die erstere schwärzt sich beim Kochen.

N-Benzyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N-Benzyl-thioharnstoff-N'-carbonsäureäthylester, a-Benzyl-monothioallophansäure-äthylester[1] $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Mischen äquimolekularer Mengen Benzylamin in alkoh. Lösung mit Carbäthoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) (DORAN, *Soc.* **69**, 327). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5—107,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther.

N-Benzyl-thioharnstoff-N'-carbonsäurephenylester, a-Benzyl-monothioallophanzäure-phenylester[1] $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbophenoxythiocarbimid (Bd. VI, S. 160) und Benzylamin (DIXON, *Soc.* **89**, 899). — Prismen. F: 153—154° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

e.e-Diphenyl-a-benzyl-monothiobiuret[1] $C_{21}H_{19}ON_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylaminoformylthiocarbimid (S. 430) und Benzylamin (DIXON, *Soc.* **75**, 397). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168° (korr.).

N-Benzyl-N'-anisoyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylamin und Anisoylthiocarbimid (erhalten beim Erhitzen von Anisoylchlorid in benzolischer Lösung mit Bleirhodanid) (D., *Soc.* **75**, 385, 388). — Prismen (aus Alkohol). F: 127—128° (korr.).

Benzyldithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das Benzylaminsalz entsteht aus Benzylamin und CS_2 in alkoh. Lösung (SALKOWSKI, *B.* **24**, 2725). — Benzylaminsalz $C_8H_9NS_2 + C_7H_9N$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung gegen 119° und entwickelt dann fortdauernd Schwefelwasserstoff (S.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (v. BRAUN, *B.* **35**, 822).

Benzyldithiocarbamidsäure-propylester $C_{11}H_{15}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus benzyldithiocarbamidsaurem Benzylamin und Propyljodid in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **35**, 3383). — F: 63°. — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck in Propylmercaptan und Benzylsenföl, bleibt beim Erhitzen unter Druck auf 180° jedoch unverändert.

Bis-[benzylaminothioformyl]-disulfid, N.N'-Dibenzyl-thiuramdisulfid $C_{16}H_{16}N_2S_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S—]_2$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzylamin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff in Alkohol mit einer alkoh. Lösung von 1 At.-Gew. Jod unter Kühlen (v. BRAUN, *B.* **35**, 819, 822). — F: 71°. — Wird bei 100° unter Bildung von N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff und Benzylsenföl gespalten.

Benzylselenharnstoff $C_8H_{10}N_2Se = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CSe \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Benzylamin und alkoh. Selencyankalium (Bd. III, S. 225) (SPICA, *G.* **7**, 91; *J.* **1877**, 351). — An der Luft leicht veränderliche Krystalle. Schmilzt bei 70° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösungen zersetzen sich leicht unter Abscheidung von Selen. — Mit konz. Salzsäure tritt glatte Spaltung in Selen, Benzylamin und Blausäure ein.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

N-Methyl-N'-phenyl-N-benzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der entsprechenden Thioverbindung durch Kochen der alkoh. Lösung mit $AgNO_3$ (DIXON, *Soc.* **75**, 374). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Dimethyl-N-benzyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) und Methylbenzylamin (D., *Soc.* **75**, 375). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 87,5—88,5°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Methyl-N'-phenyl-N-benzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl (S. 453) und Methylbenzylamin in Alkohol (D., *Soc.* **75**, 373). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 129—130° (korr.). Ziemlich löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

N-Methyl-N.N'-dibenzyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl und Methylbenzylamin in Alkohol (D., *Soc.* **75**, 374). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Benzol oder Alkohol.

N.N'-Diäthyl-N-benzyl-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N.N'-Diäthyl-thioharnstoff (Bd. IV, S. 118) mit Benzylchlorid (NOAH, *B.* **23**, 2197). — $C_{12}H_{18}N_2S + HCl$. Nadeln. F: 73—75°.

N-Äthyl-N'-phenyl-N-benzyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und Äthylbenzylamin in Äther (DIXON, *Soc.* **61**, 541). — Prismen (aus Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Äthyl-benzyl-dithiocarbamidsäure $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CS_2H$. *B.* Das Äthylbenzylaminsalz entsteht bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von Äthylbenzylamin mit CS_2 (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 284). — Äthylbenzylaminsalz $C_{10}H_{13}NS_2 + C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

Isoamyl-benzyl-carbamidsäure-[2-oxy-phenyl]-ester $C_{19}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Isoamylbenzylamin und Brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742) (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 222). — Würfelförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 74°.

Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-phenylbenzylamid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus Benzylanilin in Chloroformlösung durch Einleiten von Phosgen (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 13). — Krystalle.

N-Methyl-N'-phenyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von N-Methyl-N'-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff mit Silbernitrat (DIXON, *Soc.* **67**, 563). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 107,5° bis 108,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-palmitoyl-harnstoff $C_{30}H_{44}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Thioharnstoff mit 2 Mol.-Gew. Kalilauge und 2 Mol.-Gew. $AgNO_3$ in alkoh. Lösung (D., *Soc.* **69**, 1598). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68° bis 69°.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-stearoyl-harnstoff $C_{32}H_{48}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Thioharnstoff mit Kalilauge und $AgNO_3$ (D., *Soc.* **69**, 1602). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75°.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-[o-tolyl-guanyl]-harnstoff, N-o-Tolyl-N'-[phenylbenzylaminoformyl]-guanidin $C_{22}H_{22}ON_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus c-Phenyl-a-[o-tolyl]-c-benzyl-monothiobiuret (S. 1055), alkoh. Ammoniak und ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung (D., *Soc.* **75**, 408). — Prismen (aus Alkohol). F: 136—136,5° (korr.).

a-Phenyl-a-benzyl-β-monothioallophansäure-O-benzylester[1]) $C_{22}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylbenzylaminoformylthiocarbimid (erhalten aus Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid und Quecksilberrhodanid) und Benzylalkohol (D., *Soc.* **75**, 389, 391, 409). — Prismen (aus Alkohol). F: 133—134° (korr.).

c-Phenyl-c-benzyl-monothiobiuret[1]) $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylbenzylaminoformylthiocarbimid, welches aus Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid und Quecksilberrhodanid bereitet ist, mit alkoh. Ammoniak (D., *Soc.* **75**, 408). — Prismen (aus Alkohol + Chloroform). Schmilzt unter Aufbrausen bei 179—180° (korr.).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

a-Methyl-c-phenyl-c-benzyl-monothiobiuret[1]) $C_{16}H_{17}ON_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylbenzylaminoformylthiocarbimid (erhalten aus Phenylbenzyl-carbamidsäure-chlorid und Quecksilberrhodanid) und Methylamin (D., *Soc.* **75**, 408). — Prismen. F: 99—100° (korr.).

a-Äthyl-c-phenyl-c-benzyl-monothiobiuret[1]) $C_{17}H_{19}ON_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylbenzylaminoformylthiocarbimid (erhalten aus Phenylbenzyl-carbamidsäure-chlorid und Quecksilberrhodanid) und Äthylamin (D., *Soc.* **75**, 408). — Prismen. F: 67—68°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

a.c-Diphenyl-c-benzyl-monothiobiuret[1]) $C_{21}H_{19}ON_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylbenzylaminoformylthiocarbimid (erhalten aus Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid und Quecksilberrhodanid) und Anilin (D., *Soc.* **75**, 407). — Prismen. F: 102,5—103,5° (korr.).

c-Phenyl-a-[o-tolyl]-c-benzyl-monothiobiuret[1]) $C_{22}H_{21}ON_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylbenzylaminoformylthiocarbimid (erhalten aus Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid und Quecksilberrhodanid) und o-Toluidin (D., *Soc.* **75**, 407). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 131—132° (korr.).

Phenylbenzylcyanamid $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanamids (S. 368) und Benzylchlorid in Alkohol (TRAUBE, v. WEDELSTÄDT, *B.* **33**, 1384). Aus Allylbenzylanilin und Bromcyan in der Kälte (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **35**, 1284). — Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 60° (v. B., SCH.), 64° (T., v. W.). Kp_{12}: 185—195° (v. B., SCH.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (T., v. W.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Benzylanilin (T., v. W.).

Phenyl-benzyl-thiocarbamidsäure-S-guanylester $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thioharnstoff und Phenyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid (DIXON, HAWTHORNE, *Soc.* **91**, 144). — Nitrat $C_{15}H_{15}ON_3S + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 154°. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON_3S + C_6H_3O_7N_3$. Krystallinisch. F: 161°.

N-Phenyl-N-benzyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus rhodanwasserstoffsaurem Benzylanilin durch Umlagerung (WERNER, *Chem. N.* **65**, 249). Aus Phenylbenzylcyanamid und H_2S in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **35**, 1284). — F: 136° (v. B., SCH.), 136,5° (W.).

N-Methyl-N'-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) mit Benzylanilin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **59**, 564). — Prismen (aus Alkohol). F: 120—121°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, mäßig in CS_2 und Benzol.

N-Äthyl-N'-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Äthylsenföl und Benzylanilin in konzentrierter alkoholischer Lösung (D., *Soc.* **59**, 565). — Prismen (aus Alkohol). F: 90,5—91°; leicht löslich in Äther und Benzol (D., *Soc.* **59**, 566). — Wird von alkoh. Ammoniak erst bei 125° angegriffen, dabei Äthylthioharnstoff und Benzylanilin liefernd (D., *Soc.* **61**, 540).

N-[β-Chlor-allyl]-N'-phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_{17}H_{17}N_2ClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus [β-Chlor-allyl]-senföl (Bd. IV, S. 219) und Benzylanilin (D., *Soc.* **79**, 558). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77—78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol. — Wird durch alkal. Bleitartratlösung nicht entschwefelt.

N.N'-Diphenyl-N-benzyl-thioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und Benzylanilin (WERNER, *Chem. N.* **35**, 249). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103° (W.). — Wird durch ammoniakalische Silberlösung nicht entschwefelt, sondern liefert damit das Salz $AgC_{20}H_{17}N_2S$ (W.). Wird von Hydrazinhydrat und Ätzkali in Alkohol bei 110° unter Bildung von Benzylanilin und H_2S zersetzt (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1715). — $AgC_{20}H_{17}N_2S$. F: 93° (W.).

N-Phenyl-N.N'-dibenzyl-thioharnstoff $C_{21}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin und Benzylsenföl in Alkohol (DIXON, *Soc.* **59**, 567). — Prismen (aus Alkohol). F: 102—103°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylthiocarbimid und Benzylanilin (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 339). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-propionyl-thioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylanilin und Propionylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) in Benzol (DIXON, *Soc.* **69**, 859). — Prismen (aus Alkohol). F: 101—102° (korr.).

N-Phenyl-N-benzyl-N'-isovaleryl-thioharnstoff $C_{19}H_{22}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus alkoh. Benzylanilin und Isovalerylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) (DIXON, *Soc.* **67**, 1044). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-caproyl-thioharnstoff $C_{20}H_{24}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylanilin und Caproylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 811). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol, Äther. — Wird durch Kochen mit neutralem oder ammoniakalischem $AgNO_3$ nicht angegriffen. Beim Kochen mit kaustischem Alkali wird die Caproylgruppe entfernt, und es hinterbleibt ein durch heiße alkal. Bleitartratlösung entschwefelbarer Rückstand.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-palmitoyl-thioharnstoff $C_{30}H_{44}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitoylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Benzylanilin in Benzol und Alkohol (D., *Soc.* **89**, 1598). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63°.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-stearoyl-thioharnstoff $C_{32}H_{48}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus alkoh. Benzylanilin und Stearoylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) (D., *Soc.* **69**, 1602). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 66—66,5°.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-phenacetyl-thioharnstoff $C_{22}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen einer benzolischen Lösung von Phenacetylthiocarbimid (erhalten aus Phenylessigsäurechlorid und Bleirhodanid in Benzol) mit einer alkoh. Lösung von Benzylanilin (D., *Soc.* **69**, 868). — Prismen (aus Benzol). F: 127,5—128,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform.

Bernsteinsäure-bis-[ω-phenyl-ω-benzyl-thioureid], Succinyl-bis-[ω-phenyl-ω-benzyl-thioharnstoff] $C_{32}H_{30}O_2N_4S_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Succinylbisthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Benzylanilin (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 570). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138° (korr.). Schwer löslich in Äther und CS_2, leicht in Chloroform und Aceton. — Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht N-Phenyl-N-benzyl-thioharnstoff.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, a-Phenyl-a-benzyl-monothioallophansäure-äthylester[1]) $C_{17}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Senfölameisensäureäthylester (Bd. III, S. 174) und benzolischem Benzylanilin (DORAN, *Soc.* **69**, 332). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93—94° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Petroläther, sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

a.c.c-Triphenyl-a-benzyl-monothiobiuret[1]) $C_{27}H_{23}ON_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylaminoformylthiocarbimid und Benzylanilin (DIXON, *Soc.* **75**, 398). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138° (korr.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol; fast unlöslich in schwacher Kalilauge.

a-Phenyl-a-benzyl-c-thiocarbonyl-monothiobiuret[1]) $C_{16}H_{13}ON_3S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot N:CS$. *B.* Aus N.N'-Di-thiocarbonyl-harnstoff (erhalten aus $COCl_2$ und Bleirhodanid) und Benzylanilin in Benzol (DI., *Soc.* **63**, 95). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 179—180° (korr.) unter Aufschäumen. — Wird durch alkal. Bleitartratlösung langsam entschwefelt. Wird durch siedendes Wasser zersetzt in CO_2, Thiocyansäure und N-Phenyl-N-benzyl-thioharnstoff.

N-Phenyl-N-benzyl-N'-anisoyl-thioharnstoff $C_{22}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylanilin und Anisoylthiocarbimid (erhalten beim Erhitzen von Anisoylchlorid in Benzol mit Bleirhodanid) (DI., *Soc.* **75**, 385, 388). — Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei 141° und schmilzt bei 142—143° (korr.). — Die alkoh. Lösung wird durch Kochen mit alkal. Bleilösung nicht entschwefelt.

Verbindung $C_{16}H_{13}ON_4S_3P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot PO(NCS)_2$ (?). *B.* Man behandelt die aus $POCl_3$ und Kalium-, Ammonium- oder Bleirhodanid in Benzol entstehende Verbindung $C_3ON_3S_3P$ (Phosphoryltrirhodanid oder Phosphoryltristhiocarbimid, Bd. III, S. 172) mit 1 Mol.-Gew. Benzylanilin in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 368). — Krystalle. F: 137° bis 138°. — Liefert beim Erwärmen mit KOH Benzylanilin und Rhodanwasserstoffsäure.

Phenyl-benzyl-dithiocarbamidsäure $C_{14}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CS_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht langsam beim Vermischen von geschmolzenem Benzylanilin, Schwefelkohlenstoff und wäßr. Ammoniak (HELLER, *J. pr.* [2] **67**, 287). — $NH_4C_{14}H_{12}NS_2$. Krystalle (aus mäßig warmem Wasser). F: 92,5—93°.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

p-Tolyl-benzyl-carbamidsäure-äthylester, p-Tolyl-benzyl-urethan $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf p-Tolyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid in Alkohol (HAMMERICH, *B.* **25**, 1825). — Öl. Destilliert unzersetzt.

p-Tolyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-p-tolylbenzylamid $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Versetzen von 2 Mol.-Gew. Benzyl-p-toluidin in Benzol mit 1 Mol.-Gew. in Toluol gelöstem Phosgen (H., *B.* **25**, 1822). — Öl. — Zerfällt schon unterhalb 100° in Benzylchlorid und p-Tolylisocyanat.

N-Isobutyl-N′-p-tolyl-N′-benzyl-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isobutylamin (Bd. IV, S. 163) auf p-Tolyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid (H., *B.* **25**, 1824). — Krystalle (aus Ligroin). F: 41°.

N-Phenyl-N′-p-tolyl-N′-benzyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid und Anilin (H., *B.* **25**, 1823). — Säulen oder Blättchen. F: 111—113°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

N.N′-Di-p-tolyl-N-benzyl-harnstoff $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid und p-Toluidin (H., *B.* **25**, 1823). — Nadeln. F: 115°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Eisessig und Benzol.

N-p-Tolyl-N.N′-dibenzyl-harnstoff $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid und Benzylamin (H., *B.* **25**, 1823). — Quadratische Säulen. F: 83—85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

N.N′-Di-p-tolyl-N.N′-dibenzyl-harnstoff $C_{29}H_{28}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von p-Tolyl-benzyl-carbamidsäure-chlorid und Benzyl-p-toluidin im geschlossenen Rohr auf 100° (H., *B.* **25**, 1823). — Krystalle (aus Ligroin). F: 91—93°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Dibenzylcarbamidsäure-äthylester, Dibenzylurethan $C_{17}H_{19}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester mit Dibenzylamin (v. BRAUN, *B.* **36**, 2288). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Dibenzylcarbamidsäure-chlorid mit Natriumäthylat in Alkohol (HAMMERICH, *B.* **25**, 1824). — Öl. Kp_{26}: 216° (v. B.).

Dibenzylcarbamidsäure-phenylester $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbonat mit 2 Mol.-Gew. Dibenzylamin (BOUCHETAL DE LA ROCHE, *Bl.* [3] **31**, 21). — Krystalle. Löslich in Alkohol und Äther. Kp_{33}: 282—284°.

Dibenzylcarbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-dibenzylamid $C_{15}H_{14}ONCl = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot Cl$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Dibenzylamin, gelöst in Benzol, und 1 Mol.-Gew. $COCl_2$, gelöst in Toluol (HAMMERICH, *B.* **25**, 1819). — Öl. — Natrium erzeugt in der äther. Lösung Oxalsäure-bis-dibenzylamid (H., *B.* **25**, 1825).

N.N-Dibenzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung (PATERNÒ, SPICA, *G.* **5**, 389; *B.* **6**, 81). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 124—125°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol.

N-[d-sek.-Butyl]-N′.N′-dibenzyl-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Entschwefeln von N-[d-sek.-Butyl]-N′.N′-dibenzyl-thioharnstoff mit $AgNO_3$ (URBAN, *Ar.* **242**, 71). — Nadeln. F: 69°. $[\alpha]_D^{20}$: +17,7° (in n/6-alkoh. Lösung); $[\alpha]_D^{20}$: +16,34° (in n/6-Chloroformlösung).

N-Isobutyl-N′.N′-dibenzyl-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isobutylamin auf Dibenzylcarbamidsäure-chlorid (HAMMERICH, *B.* **25**, 1821). — Prismatische Nadeln. F: 108—109°. Leicht löslich in warmem Alkohol, in Äther, Eisessig und Benzol.

N-Phenyl-N′.N′-dibenzyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylcarbamidsäure-chlorid und Anilin in alkoh. Lösung (H., *B.* **25**, 1820). — Nädelchen. F: 126—128°. Löslich in heißem Alkohol, in Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

N-p-Tolyl-N′.N′-dibenzyl-harnstoff $C_{22}H_{22}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzylcarbamidsäure-chlorid und p-Toluidin in alkoh. Lösung (H., *B.* **25**, 1820). — Säulen (aus Eisessig). F: 168—169°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

Tribenzylharnstoff $C_{22}H_{22}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylcarbamidsäure-chlorid und Benzylamin (H., *B.* **25**, 1820). — Säulen. F: 119—120°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Tetrabenzylharnstoff $C_{29}H_{28}ON_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylcarbamidsäure-chlorid und Dibenzylamin (H., *B.* **25**, 1820). — Säulen. F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

Dibenzylcyanamid $C_{15}H_{14}N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CN$. *B.* Neben Benzylazid (?) (Bd. V, S. 350) beim Behandeln des aus dem Nitrat des Kohlensäure-amidin-azids $N_3\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Bd. III, S. 130) und 3 Mol.-Gew. $AgNO_3$ bei 0° erhaltenen, trocknen Niederschlags in absolut äther. Lösung mit 3 Mol.-Gew. Benzyljodid bei 50° (HANTZSCH, VOGT, *A.* **314**, 364). Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in eine alkoh. Lösung von Dibenzylamin (LIMPRICHT, *A.* **144**, 317). Aus Bromcyan und Dibenzylamin (WALLACH, *B.* **32**, 1873), Allyldibenzylamin (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **35**, 1285) oder Tribenzylamin in Äther (v. B., *B.* **33**, 1451). — Blättchen (aus absol. Äther). F: 53—54° (L.; H., V.), 54° (W.). Kp_{10}: 145—148° (W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (L.). — Wird bei mehrstündigem Kochen mit verd. Salzsäure in Chlorammonium und salzsaures Dibenzylamin gespalten (H., V.).

Dibenzylthiocarbamidsäure-chlorid $C_{15}H_{14}NClS = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CSCl$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Dibenzylamin und $CSCl_2$ in Benzol (MAZZARA, *G.* **23** I, 38). — Krystalle (aus Benzol). F: 49—50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

N.N-Dibenzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem Dibenzylamin auf 140° (SALKOWSKI, *B.* **24**, 2727; **26**, 2502). Aus Dibenzylthiocarbamidsäure-chlorid und Ammoniak (MAZZARA, *G.* **23** I, 39). Aus Dibenzylcyanamid und H_2S in alkoh. Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139—140° (S., *B.* **26**, 2502; WA.), 134—135° (MAZ.). Löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser (MAZ.). — Liefert mit ω-Brom-acetophenon 2-[Dibenzylamino]-4-phenyl-thiazol (Syst. No. 4342) (MARCHESINI, *G.* **23** II, 439).

N-Methyl-N'.N'-dibenzyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) und Dibenzylamin (DIXON, *Soc.* **75**, 374). — Krystalle. F: 110—111° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

N-[d-sek.-Butyl]-N'.N'-dibenzyl-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl (Bd. IV, S. 161) und Dibenzylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 62). — Nadeln. F: 56°. $[\alpha]_D^{20}$: +22,57° (in $n/_8$-alkoh. Lösung); $[\alpha]_D^{20}$: +12,18° (in $n/_8$-Chloroformlösung).

N-Phenyl-N'.N'-dibenzyl-thioharnstoff $C_{21}H_{20}N_2S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Mischen der alkoh. Lösungen von Phenylsenföl und Dibenzylamin (DIXON, *Soc.* **63**, 539). — Prismen (aus Alkohol). F: 145—146°. — Alkoh. Ammoniak erzeugt bei 100—110° Phenylthioharnstoff und Dibenzylamin.

N-p-Tolyl-N'.N'-dibenzyl-thioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Zugeben von p-Tolylsenföl zu Dibenzylamin in alkoh. Lösung (D., *Soc.* **67**, 558). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Tribenzylthioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl und Dibenzylamin in alkoh. Lösung (D., *Soc.* **67**, 557). — Prismen (aus Alkohol). F: 114,5—115,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig in warmem Äther.

Dibenzyldithiocarbamidsäure $C_{15}H_{15}NS_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS_2H$. *B.* Das Dibenzylaminsalz entsteht bei 10-stdg. Kochen von Dibenzylhydroxylamin $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot OH$ (Syst. No. 1934) mit CS_2 und Benzol, neben Schwefel (HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3236). Das Salz entsteht ferner aus Dibenzylamin und CS_2 (H., W.). — Dibenzylaminsalz $C_{15}H_{15}NS_2 + (C_6H_5\cdot CH_2)_2NH$. Krystalle (aus Äther). F: 82,5°.

Dibenzyldithiocarbamidsäure-methylester $C_{16}H_{17}NS_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Man vermischt 2 Mol.-Gew. Dibenzylamin in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. CS_2 und behandelt das Reaktionsprodukt mit Methyljodid (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 715; *Bl.* [3] **27**, 588, 592). — F: 55°.

Dibenzyldithiocarbamidsäure-äthylester, Dibenzyldithiourethan $C_{17}H_{19}NS_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlordithioameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 214) und Dibenzylamin in äther. Lösung (v. BRAUN, *B.* **65**, 3378). Durch Zusatz von C_2H_5I zu einer alkoh. Lösung von Dibenzylamin und CS_2 (v. B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 38°.

N.N-Dibenzyl-selenharnstoff $C_{15}H_{16}N_2Se = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CSe\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Selencyankalium (Bd. III, S. 225) in alkoholischer oder wäßriger Lösung (SPICA, *G.* **7**, 92; *J.* **1877**, 351). — Prismen oder Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther. — Zerfällt mit konz. Salzsäure in Se, HCN und Dibenzylamin.

Carbanilsäureester des N-[β-Oxy-äthyl]-N'-phenyl-N-benzyl-harnstoffs $C_{23}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. [β-Oxy-äthyl]-benzylamin und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf dem Wasserbade (GAULT, *Bl.* [4] **3**, 375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123°.

N.N'-Dibenzyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{17}H_{18}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben etwas Benzylsenföl und Acetylbenzylamin, bei 10 Minuten langem Kochen von N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* **59**, 406). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, mäßig in CS_2. — Die alkoh. Lösung wird beim Kochen mit alkal. Bleilösung nicht entschwefelt. Mit ammoniakalischem Silbernitrat entsteht in der Kälte eine weiße Fällung.

Benzylisocyanat, Benzylcarbonimid $C_8H_7ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CO$. *B.* Aus Silbercyanat und Benzylchlorid, neben Tribenzylisocyanurat $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<\begin{smallmatrix}CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\\CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CO$ (Syst. No. 3889) (LETTS, *B.* **5**, 91; STRAKOSCH, *B.* **5**, 692). Entsteht bei der Oxydation von Benzylharnstoff mit Chromsäuregemisch in kleiner Menge (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **128**, 365). — *Darst.* Aus Benzylbromid und Silbercyanat (LADENBURG, STRUVE, *B.* **10**, 46). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. — Wandelt sich rasch in Tribenzylisocyanurat um (LETTS).

Benzylisothiocyanat, Benzylsenföl $C_8H_7NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CS$. *V.* und *B.* In Tropaeolum majus (Kapuzinerkresse) findet sich das Glykosid Glykotropäolin (Syst. No. 4776), das bei Behandlung des völlig zerkleinerten Krautes mit Wasser durch Einw. eines Enzyms unter Bildung von Benzylsenföl gespalten wird; Benzylsenföl ist daher im äther. Öl der Pflanze enthalten (Hauptbestandteil) (GADAMER, *B.* **32**, 2336; *Ar.* **237**, 114). In gleicher Weise vorkommend und gebildet, ist Benzylsenföl der Hauptbestandteil des äther. Öles von Lepidium sativum (Gartenkresse) (GA., *B.* **32**, 2336). Benzylsenföl entsteht bei der Destillation von Benzylrhodanid (Bd. VI, S. 460) (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 24). Man löst Benzylamin in CS_2, behandelt das entstehende benzyldithiocarbamidsaure Benzylamin mit Alkohol und $HgCl_2$ und destilliert (HOFMANN, *B.* **1**, 201). Durch Einw. von Natriumthiosulfat auf tropäolinsaures Silber (S. 1051) (GA., *B.* **32**, 2340). — Flüssig. Kp: 243° (Ho.); Kp_{17}: 140—141° (BE., HE.). D_4^{16}: 1,1246 (HAWTHORNE, *Soc.* **89**, 564). Unlöslich in Wasser (Ho.). n_D^{16}: 1,6049 (HAW.). — Reagiert mit β-Imino-buttersäure-äthylester (β-Amino-crotonsäure-äthylester; Bd. III, S. 654) unter Bildung von β-Imino-propan-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäurebenzylamid (S. 1067) (BE., HE.). Liefert mit Aldehydammoniak in konz. alkoh. Lösung die Verbindung $SC<\begin{smallmatrix}N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\\NH\text{———}CH(CH_3)\end{smallmatrix}>NH$ (?) (s. Umwandlungsprodukte des Aldehydammoniaks, Syst. No. 3796) (DIXON, *Soc.* **53**, 411).

Verbindung $C_{18}H_{29}N_3S = SC<\begin{smallmatrix}N(CH_2\cdot C_6H_5)\text{—}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\\NH\text{————}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{smallmatrix}>NH$ (?) *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Benzylsenföl und 2 Mol.-Gew. Isovaleraldehydammoniak (Bd. I, S. 686) (DIXON, *Soc.* **53**, 413). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 161—162°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

S-Methyl-N.N'-dibenzyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 2—3-stdg. Erhitzen von N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff und CH_3I im geschlossenen Rohr auf 100°; man löst das Produkt in Wasser und fällt die Lösung durch Soda (REIMARUS, *B.* **19**, 2348). — Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Tafeln. F: 125°. — $C_{16}H_{18}N_2S + HI$. Oktaeder. F: 99°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in heißem Wasser. — $2C_{16}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Vierseitige Pyramiden.

S-Äthyl-N.N'-dibenzyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff und C_2H_5I im geschlossenen Rohr bei 100° (R., *B.* **19**, 2349). — Flüssig. — $C_{17}H_{20}N_2S + HI$. Prismen. F: 93°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{20}N_2S + H_2SO_4$. Vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Äther. — $2C_{17}H_{20}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

S-Propyl-N.N'-dibenzyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht analog dem S-Methyl-N.N'-dibenzyl-isothioharnstoff (R., *B.* **19**, 2349).

S-Isoamyl-N.N'-dibenzyl-isothioharnstoff $C_{20}H_{26}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot C_5H_{11})\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht analog dem S-Methyl-N.N'-dibenzyl-isothioharnstoff (R., *B.* **19**, 2349).

Dithiokohlensäure-dimethylester-benzylimid $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Benzylamin und 1 Mol.-Gew. CS_2 (benzyldithiocarbamidsaures Benzylamin) in alkoh. Lösung (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58, 64). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{60}: 210—220°. D_4^0: 1,161. — **Pikrat** $C_{10}H_{13}NS_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 127°. — $2\,C_{10}H_{13}NS_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. F: 165°.

S.S'-Dipropyl-N.N'-dibenzyl-isothiuramdisulfid $C_{22}H_{28}N_2S_4 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Durch Einw. von Propylbromid auf die Lösung von N.N'-Dibenzylthiuramdisulfid (S. 1053) in alkoh. Natriumäthylat (v. BRAUN, *B.* **35**, 828). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 175° (v. B., *B.* **35**, 828). — Wird beim Erhitzen im Druckrohr mit oder ohne CS_2 in Benzylsenföl und Dipropyldisulfid gespalten; wird durch $KMnO_4$ in der Kälte zerstört (v. BRAUN, *B.* **36**, 2267).

ω.ω'-Dimethyl-ω.ω'-diphenyl-ms-benzyl-dithiobiuret $C_{23}H_{23}N_3S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N[CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. Gelbe Blättchen. F: 124,8—125°; wird von Chlorwasserstoff in Chloroform zersetzt unter Bildung von salzsaurem Methylanilin, Benzylsenföl und anderen Produkten (BILLETER, RIVIER, *B.* **37**, 4324).

ω.ω'-Diäthyl-ω.ω'-diphenyl-ms-benzyl-dithiobiuret $C_{25}H_{27}N_3S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N[CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5]_2$. Gelbe Nadeln. F: 129,5—130° (B., R., *B.* **37**, 4324).

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und Glykolsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches nicht eine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

Benzylaminoessigsäure, N-Benzyl-glycin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 20 g Benzylamin mit 11,4 g Chloressigsäureäthylester und 30 ccm absol. Alkohol; man verseift den Ester durch Erhitzen mit alkoh. Natron auf dem Wasserbade (MASON, WINDER, *Soc.* **65**, 188). — Nadeln (aus Wasser). F: 197—198°. — $NaC_9H_{10}O_2N$ (über H_2SO_4). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2$ (über H_2SO_4). Dunkelblaue Prismen (aus Wasser). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 214—215°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Flüssig. Kp_{10-20}: 160—165° (Zers.) (M., W.); Kp_{18}: 165° (GAULT, *C. r.* **145**, 126; *Bl.* [4] **3**, 375). Mischt sich mit Alkohol, Äther und Benzol (M., W.). — Wird durch Natrium und Alkohol in β-Benzylamino-äthylalkohol übergeführt (G.). Zerfällt beim Kochen teilweise in Alkohol und 1.4-Dibenzyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (M., W.). — **Pikrat** $C_{11}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes Krystallpulver (M., W.).

Isobutylbenzylaminoessigsäure-l-menthylester-jodmethylat $C_{24}H_{40}O_2NI = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NI(CH_3)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Methylisobutylbenzylamin und Jodessigsäure-l-menthylester (Bd. VI, S. 33) (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **41**, 461). — Krystallinisches Pulver (aus siedendem Methylal). Zersetzt sich bei 151,5°. $[\alpha]_D$: —28,97° (0,1159 g in 10 ccm Alkohol).

Phenylbenzylaminoessigsäure, Benzylanilinoessigsäure, N-Phenyl-N-benzyl-glycin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Benzylanilin mit Chloressigsäure und Natriumacetat auf 150° (BISCHOFF, *B.* **31**, 2675). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121—123°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und heißem Ligroin. Zersetzt sich an der Luft unter Auftreten des Geruches nach Benzaldehyd.

[Thiocarbäthoxy-thioglykolsäure]-phenylbenzylamid, Äthylxanthogenacetylbenzylanilin $C_{18}H_{19}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Chloracetyl-benzylanilin und äthylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoh. Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 65—66°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[Aminoformyl-selenglykolsäure]-phenylbenzylamid, Carbaminylselenglykolsäure-benzylanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2Se = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Auflösen von 2 g Selencyanacetyl-benzylanilin in 10 ccm rauchender Salzsäure in gelinder Wärme und Verdünnen der Lösung mit 20 ccm Wasser (FRERICHS, *Ar.* **241**, 219). — Nadeln. F: 140—141° (Zers.).

Selencyanessigsäure-phenylbenzylamid, Selencyanacetyl-benzylanilin $C_{16}H_{14}ON_2Se = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus Chloracetyl-benzylanilin und Selencyankalium in alkoh. Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 218). — Blättchen. F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

Diselendiglykolsäure-bis-benzylanilid $C_{30}H_{28}O_2N_2Se_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se—]_2$. *B.* Auf Zusatz von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung zur ammoniakalischen Lösung des Carbaminylselenglykolsäure-benzylanilids entsteht ein Niederschlag von Diselendiglykolsäure-bis-benzylanilid und Cuproselenglykolsäure-benzylanilid; der Niederschlag wird in Äther aufgenommen und die äther. Lösung durch $CaCl_2$ getrocknet, wodurch die Cuproverbindung wieder gefällt wird (FRERICHS, *Ar.* **241**, 220). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81°. Löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig.

α-Benzylamino-propionsäure-äthylester, N-Benzyl-alanin-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 42,8 g Benzylamin mit 36,2 g α-Brom-propionsäure-äthylester 4 Stunden lang auf 120° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3171). — Öl von schwach ammoniakalischem Geruch. Kp: 265—275°.

α-Phenoxy-propionsäure-phenylbenzylamid, [α-Phenoxy-propionyl]-benzylanilin $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Als Hauptprodukt bei 8-stdg. Kochen von 10 g [α-Brom-propionyl]-benzylanilin und 3,646 g Natriumphenolat in 50 ccm Toluol bis zur neutralen Reaktion (BISCHOFF, KISSIN, *B.* **34**, 2135). — Prismen (aus Alkohol). F: 111—112°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, löslich in heißem Wasser, Ligroin, kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther.

α-o-Kresoxy-propionsäure-phenylbenzylamid, [α-o-Kresoxy-propionyl]-benzylanilin $C_{23}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-benzylanilin und Natrium-o-kresolat in siedendem Toluol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4342). — Tafeln (aus Ligroin). F: 60—61°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Carvacroxy-propionsäure-phenylbenzylamid, [α-Carvacroxy-propionyl]-benzylanilin $C_{26}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-benzylanilin und Natriumcarvacrolat in siedendem Toluol (B., *B.* **37**, 4343). — Prismen (aus Ligroin). F: 60—61°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Thymoxy-propionsäure-phenylbenzylamid, [α-Thymoxy-propionyl]-benzylanilin $C_{26}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-benzylanilin und Natriumthymolat in siedendem Toluol (B., *B.* **37**, 4343). — Tafeln (aus Ligroin). F: 52°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Benzylamino-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylamin und α-Brom-buttersäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 3171). — Öl. Kp_{765}: 275—285°.

α-Phenoxy-buttersäure-phenylbenzylamid, [α-Phenoxy-butyryl]-benzylanilin $C_{23}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen von 6,67 g α-Phenoxy-buttersäure-chlorid (Bd. VI, S. 164) in 30 ccm Benzol mit 12,3 g in Benzol gelöstem Benzylanilin (BISCHOFF, MITT, *B.* **34**, 2136). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65°. Kp_{15}: 245°.

α-Phenoxy-isobuttersäure-phenylbenzylamid, [α-Phenoxy-isobutyryl]-benzylanilin $C_{23}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C(O \cdot C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylanilin und α-Phenoxy-isobuttersäure-chlorid in Benzol (BISCHOFF, *B.* **34**, 2137). — Tafeln (aus Alkohol). F: 52—53°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Ligroin.

α-Benzylamino-isovaleriansäure-äthylester, N-Benzyl-valin-äthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylamin und α-Brom-isovaleriansäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 3171). — Kp_{771}: 270—275°; Kp_{25}: 170—175°.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-phenylbenzylamid, [α-Phenoxy-isovaleryl]-benzylanilin $C_{24}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylanilin und α-Phenoxy-isovaleriansäure-chlorid in Benzol unter Kühlung (BISCHOFF, *B.* **34**, 2138). — Rechteckige Tafeln (aus Ligroin). F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

β-Oxy-α.α-dimethyl-propionsäure-benzylamid, Oxypivalinsäure-benzylamid $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von oxypivalinsaurem Benzylamin (S. 1018) auf 200—220° (MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 124). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 64°. Unlöslich in Petroläther, sonst löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

β-Benzylamino-crotonsäure-ester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot R$ sind desmotrop mit β-Benzylimino-buttersäure-estern $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot R$, S. 1065.

β-Benzylamino-crotonsäure-nitril $C_{11}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Benzylimino-buttersäure-nitril $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, S. 1065.

β-Benzylamino-β-n-amyl-acrylsäure-nitril $C_{15}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C({:}CH \cdot CN) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit β-Benzylimino-caprylsäure-nitril $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_2 \cdot CN) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$, S. 1065.

β-Benzylamino-β-n-hexyl-acrylsäure-äthylester $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C({:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ und **β-Benzylamino-β-n-hexyl-acrylsäure-nitril** $C_{16}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C({:}CH \cdot CN) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ sind desmotrop mit β-Benzylimino-pelargonsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ bezw. dem entsprechenden Nitril, S. 1065.

Salicylsäure-benzylamid, N-Benzyl-salicylamid, Salicoylbenzylamin $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Benzoylsalicylsäure-benzylamid (s. u.) und Natriumäthylat (BECKMANN, *B.* **26**, 2627). Durch Erhitzen von O.N-Carbonyl-N-benzyl-salicylamid $C_6H_4<\begin{matrix}O—CO\\CO \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° (BOGISCH, Dissertation [Rostock 1889], S. 24). — Täfelchen (aus Äther). F: 134° (BE.), 137° (korr.) (Bo.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (Bo.). — Wird beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge zu Salicylsäure und Benzylamin verseift (Bo.).

Acetylsalicylsäure-benzylamid, N-Benzyl-O-acetyl-salicylamid $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g Salicylaldoximbenzyläther (Bd. VIII, S. 49) mit 1 g Essigsäureanhydrid (oder Acetylchlorid) auf 170° (BECKMANN, *B.* **26**, 2628). — Nädelchen (aus Benzol + Äther). F: 102°.

Benzoylsalicylsäure-benzylamid, N-Benzyl-O-benzoyl-salicylamid $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Salicylaldoximbenzyläther mit 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (BE., *B.* **26**, 2627). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 114°.

4-Methoxy-benzoesäure-benzylamid, Anisoylbenzylamin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Umlagerung von N-Benzyl-isoanisaldoxim (Syst. No. 4221) mit Benzolsulfochlorid in Benzol oder in Kalilauge oder mit Phthalylchlorid in Benzol (BECKMANN, *B.* **37**, 4138, 4139). — Nadeln. F: 131° (BE.), 126° (BOESEKEN, *R.* **16**, 328).

Aktive Dibenzylamino-bernsteinsäure, aktive N.N-Dibenzyl-asparaginsäure $C_{18}H_{19}O_4N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Dibenzylamin auf l-Chlor- oder l-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 618, 621) in Methylalkohol oder Äthylalkohol (LUTZ, *B.* **41**, 842). — Nädelchen. F: 152—153°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Essigester und in wäßr. Alkalien. Zeigt in äthylalkoholischer Lösung keine merkbare Drehung. $[\alpha]_D$: +4,0° (in Methylalkohol; c = 1,25); $[\alpha]_D$: —10,0° (in Aceton; c = 1,25); $[\alpha]_D$: —5,2° (in Eisessig; c = 1,25). — $Ag_2C_{18}H_{17}O_4N$.

[d-Äpfelsäure]-β-benzylamid, N-Benzyl-d-β-malamidsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Benzylaminsalz entsteht durch Lösen von 50 g linksdrehender Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) in Methylalkohol und allmähliches Hinzufügen von 82 g Benzylamin unter Eiskühlung; mit der berechneten Menge Salzsäure läßt sich aus dem Benzylaminsalz die freie Säure ausfällen (LUTZ, *C.* **1900** II, 1011; *B.* **37**, 2124). Die Säure ist auch in wäßr. Lösung darstellbar (L.). — Blättchen. F: 130—131° (Zers.). D_4^{19}: 1,347. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Äther. 100 Teile Wasser lösen bei 18° 1,36 Teile Säure. $[\alpha]_D^{20}$: +13,6° (in Methylalkohol; c = 5). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das entsprechende Benzylmalimid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N<\begin{matrix}CO \cdot CH_2\\CO \cdot CH \cdot OH\end{matrix}$ (Syst. No. 3240). — $NaC_{11}H_{12}O_4N$. $[\alpha]_D^{20}$: +33,8° (in Wasser; c = 2,95). — $AgC_{11}H_{12}O_4N$. — Benzylaminsalz $C_{11}H_{13}O_4N + C_7H_9N$. F: 152—153°. Löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +31,43° (in Methylalkohol; c = 5).

[l-Äpfelsäure]-β-benzylamid, N-Benzyl-l-β-malamidsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure (Bd. II, S. 618) und Benzylamin (LUTZ, *C.* **1900** II, 1011; *B.* **37**, 2125). — F: 130—131°; D_4^{19}: 1,349; 100 Teile Wasser lösen bei 18° 1,39 Teile Säure; $[\alpha]_D^{20}$: —13,8° (in Methylalkohol; c = 5) (L., *C.* **1900** II, 1011; *B.* **37**, 2125). — Gibt beim Erhitzen

über den Schmelzpunkt das entsprechende Benzylmalimid (Syst. No. 3240) (L., *C.* **1900** II, 1011). — *B*enzylaminsalz $C_{11}H_{13}O_4N+C_7H_9N$. F: 152—153°; $[\alpha]_D^{20,5}$: —31,33° (in Methylalkohol; c = 5) (L., *C.* **1900** II, 1011).

dl-Äpfelsäure-β-benzylamid, N-Benzyl-dl-β-malamidsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Benzylaminsalz entsteht aus dl-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) und Benzylamin in methylalkoholischer oder wäßr. Lösung, zweckmäßig unter Kühlung; die berechnete Menge Salzsäure fällt aus dem *B*enzylaminsalz die freie Säure aus (LUTZ, *C.* **1900** II, 1011; *B.* **37**, 2125). — F: 131°. D_4^{18}: 1,360. 100 Teile Wasser lösen bei 18° 0,820 Teile Säure. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Benzylmalimid (Syst. No. 3240). — $AgC_{11}H_{12}O_4N$. — Benzylaminsalz $C_{11}H_{13}O_4N+C_7H_9N$. F: 149°. Löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Äther.

[d-Äpfelsäure]-α-methylester-β-benzylamid, N-Benzyl-[d-β-malamidsäure]-methylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der N-Benzyl-d-β-malamidsäure und CH_3I in Äther (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 105°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +12,8° (in Methylalkohol; c = 2,5).

[l-Äpfelsäure]-α-methylester-β-benzylamid, N-Benzyl-[l-β-malamidsäure]-methylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen Silbersalz der N-Benzyl-l-β-malamidsäure (S. 1062) und CH_3I in äther. Lösung (LUTZ, *B.* **37**, 2127). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 105°. Unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —12,8° (in Methylalkohol; c = 2,5).

[d-Äpfelsäure]-β-amid-α-benzylamid, [d-β-Malamidsäure]-benzylamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester der d-β-Malamidsäure (Bd. III, S. 418) und Benzylamin in methylalkoholischer Lösung (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 125—126°. $[\alpha]_D$: +44,56° (in Methylalkohol; c = 2,5).

[d-Äpfelsäure]-α-amid-β-benzylamid, [d-α-Malamidsäure]-benzylamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [d-Äpfelsäure]-α-methylester-β-benzylamid und alkoh. Ammoniak (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 131°. Leicht löslich in Methylalkohol und Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$: +42,40° (in Methylalkohol; c = 2,5).

[l-Äpfelsäure]-α-amid-β-benzylamid, [l-α-Malamidsäure]-benzylamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l-α-Malamidsäureester (Bd. III, S. 435) und Benzylamin in alkoh. Lösung (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 131—132°. $[\alpha]_D$: —42,62° (in Methylalkohol; c = 2,5), —42,40° (in Methylalkohol; c = 1,25).

[d-Äpfelsäure]-α-methylamid-β-benzylamid, N-Benzyl-[d-β-malamidsäure]-methylamid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus [d-Äpfelsäure]-α-methylester-β-benzylamid und alkoh. Methylamin (LUTZ, *C.* **1900** II, 1014). — F: 128°. $[\alpha]_D$: +49,64° (in Methylalkohol; c = 2,5).

[d-Äpfelsäure]-α-allylamid-β-benzylamid, N-Benzyl-[d-β-malamidsäure]-allylamid $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus [d-Äpfelsäure]-α-methylester-β-benzylamid und Allylamin (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — Nadeln. F: 107—108°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol. $[\alpha]_D$: +41,04° (in Methylalkohol; c = 2,5).

[d-Äpfelsäure]-bis-benzylamid, N.N′-Dibenzyl-d-malamid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der l-Brombernsteinsäure und Benzylamin in trocknem Methylalkohol (LUTZ, *B.* **37**, 2128). — Blättchen. F: 157°. $[\alpha]_D^{18}$: +36,7° in gesättigter methylalkoholischer Lösung.

[l-Äpfelsäure]-bis-benzylamid, N.N′-Dibenzyl-l-malamid $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Benzylamin (MC CRAE, *Soc.* **83**, 1325; LUTZ, *B.* **37**, 2127, 2128). Durch Erhitzen des Benzylaminsalzes der N-Benzyl-l-β-malamidsäure auf 160° im CO_2-Strom (L., *B.* **37**, 2127, 2128). Bei Einw. von Benzylamin auf [l-Äpfelsäure]-α-methylester-β-benzylamid in Alkohol (L., *B.* **37**, 2127, 2128). — Prismen (aus Benzol). F: 155,5° (MC C.), 157° (L.). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Methylalkohol und Äthylalkohol; 100 ccm Methylalkohol lösen bei 18° 1,595 g; $[\alpha]_D^{18}$: —36,9° (in bei 18° gesättigter Lösung in Methylalkohol) (L.); $[\alpha]_D^{20}$: —20,2° (in Eisessig; 4,654 g in 100 ccm Lösung); $[\alpha]_D^{15}$: —32,4° (in Pyridin; 4,855 g in 100 ccm Lösung) (MC C.).

Linksdrehendes Äpfelsäure-β-dibenzylamid, linksdrehende N.N-Dibenzyl-β-malamidsäure $C_{18}H_{19}O_4N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Dibenzylamin auf l-Chlor- oder l-Brombernsteinsäure in Methylalkohol oder Äthylalkohol (LUTZ, *B.* **41**, 842). — Prismen. F: 170°. $[\alpha]_D$: —61,6° (in Alkohol; c = 1,25). — Spaltet beim Erhitzen auf 169—180° ein Mol. Wasser ab.

[d-Weinsäure]-mono-benzylamid, N-Benzyl-d-tartramidsäure $C_{11}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt d-Weinsäure mit 2 Mol.-Gew. Benzylamin auf 145—165° und löst das entstandene [d-Weinsäure]-benzylimid $\begin{matrix} HO \cdot CH \cdot CO \\ HO \cdot CH \cdot CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3241) in 30%iger Kalilauge (GIUSTINIANI, *G.* **24** I, 225). — Nadeln. F: 166°. — $Ba(C_{11}H_{12}O_5N)_2 + H_2O$. Krystalle.

[d-Weinsäure]-bis-benzylamid, N.N'-Dibenzyl-d-tartramid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)—]_2$. *B.* Aus Dimethyl-d-tartrat (Bd. III, S. 510) und Benzylamin in Alkohol in der Kälte (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1362). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 199°. Leicht löslich in Pyridin, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +91,5° (in Pyridin; p = 5,497).

3.4-Dimethoxy-phthalsäure-benzylamid-(1), Hemipinsäure-benzylamid-(1)[1] $C_{17}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt N-Benzyl-hemipinsäureimid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3241) mit 5%iger Natronlauge auf dem Wasserbade und fällt dann bei 80° durch Salzsäure (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 285). — F: 161—162°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

[Formel: Benzolring mit $CH_3 \cdot O$, $CH_3 \cdot O$ und $\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$]

3.4-Dimethoxy-phthalsäure-methylester-(2)-benzylamid-(1), Hemipinsäure-methylester-(2)-benzylamid-(1)[1] $C_{18}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem salzsauren N-Benzyl-hemipinsäure-isoimid-(1) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2553) und absol. Methylalkohol (v. D. M., *R.* **15**, 341). — F: 113°.

[Formel: Benzolring mit $CH_3 \cdot O$, $CH_3 \cdot O$, CO, $>O$, $C{=}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$]

3.4-Dimethoxy-phthalsäure-benzylamid-(2), Hemipinsäure-benzylamid-(2)[1] $C_{17}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 10 g Hemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553) mit 14 g Benzylamin und 70 g Wasser (v. D. M., *R.* **15**, 283). — Prismen (aus Alkohol). F: 171° bis 172°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Geht beim Schmelzen in N-Benzyl-hemipinsäureimid (Syst. No. 3241), beim Behandeln mit Acetylchlorid aber in N-Benzyl-hemipinsäure-isoimid-(2) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2553) über.

[Formel: Benzolring mit $CH_3 \cdot O$, $CH_3 \cdot O$, $C{=}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $>O$, CO]

3.4-Dimethoxy-phthalsäure-methylester-(1)-benzylamid-(2), Hemipinsäure-methylester-(1)-benzylamid-(2)[1] $C_{18}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man löst salzsaures N-Benzyl-hemipinsäure-isoimid-(2) (Syst. No. 2553) unter Kühlung in Methylalkohol und fügt Äther und darauf Wasser hinzu (v. D. M., *R.* **15**, 340). — Krystalle (aus Äther). F: 96—97°.

4.5-Dimethoxy-phthalsäure-benzylamid-(1), Metahemipinsäure-monobenzylamid $C_{17}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von N-Benzyl-metahemipinsäureimid $\begin{matrix} CH_3 \cdot O \\ CH_3 \cdot O \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3241) mit Kalilauge (D: 1,15) (GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 334). — Kryställchen (aus Alkohol). Zerfällt schon vor dem Schmelzen in Wasser und N-Benzyl-metahemipinsäureimid. Löslich in NH_3 und in Natronlauge. Zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in Metahemipinsäure und Benzylamin.

Citronensäure-monobenzylamid $C_{13}H_{15}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von N-Benzylcitronensäureimid $\begin{matrix} H_2C —— CO \\ HO \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3372) mit NH_3 (GIUSTINIANI, *G.* **24** I, 228). — Blättchen. Schmilzt bei 165° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $BaC_{13}H_{13}O_6N + 2H_2O$. Täfelchen.

Tetraacetyl-schleimsäure-äthylester-benzylamid $C_{23}H_{29}O_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von 2 g Tetraacetylschleimsäure-diäthylester (Bd. III, S. 585) in 10 g heißem Alkohol mit 1 ccm Benzylamin (SKRAUP, *M.* **14**, 486). — F: 182—184°.

---

[1]) Bezifferung von „Hemipinsäure" in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 543.

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren.

β-Benzylimino-buttersäure-äthylester bezw. **β-Benzylamino-crotonsäure-äthylester** $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Ist in zwei Formen bekannt; die Art ihrer Isomerie ist nicht sicher bekannt. Vgl. hierüber HANTZSCH, v. HORNBOSTEL, *B.* **30**, 3003.

α-Form. *B.* Entsteht neben der β-Form beim Eintröpfeln von 32 g Benzylamin in die auf —5° abgekühlte Lösung von 39 g Acetessigester in 100 g Äther; man läßt einige Stunden stehen (MÖHLAU, *B.* **27**, 3377). — Prismen. F: 79—80°; geschmacklos; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther (M.). Brechungsindices in Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 373, 387, 390. — Zerfällt mit verd. Salzsäure oder Natronlauge in Benzylamin und Acetessigester (M.). Geht beim Erhitzen auf 90° in die β-Form über (M.). Liefert beim Destillieren N.N'-Dibenzyl-harnstoff und andere Produkte (M.).

β-Form. *B.* Beim Erhitzen der α-Form auf 90° (M., *B.* **27**, 3378). Man vermischt 32 g Benzylamin mit 39 g Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur, versetzt mit geglühter Pottasche und erwärmt dann kurze Zeit auf 100° (M.). — Tafelförmige Prismen. F: 21—21,5°; schmeckt intensiv süß und pfefferartig; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; mit Wasserdämpfen flüchtig (M.). Brechungsindices in Lösung: B., *Ph. Ch.* **22**, 373, 387, 390. — Wandelt sich im Licht allmählich in die α-Form um (M.). Zerfällt beim Destillieren in N.N'-Dibenzyl-harnstoff und andere Produkte (M.). Wird von Salzsäure in Benzylamin und Acetessigester zerlegt (M.).

β-Benzylimino-buttersäure-l-menthylester bezw. **β-Benzylamino-crotonsäure-l-menthylester** $C_{21}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Nadeln. F: 85—86°. $[\alpha]_D$: —59,8° in Benzol (LAPWORTH, HANN, *Chem. N.* **86**, 20).

β-Benzylimino-buttersäure-nitril, Cyanaceton-benzylimid bezw. **β-Benzylamino-crotonsäure-nitril** $C_{11}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus Benzylamin und Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499, 501). — Nadeln. F: 79°.

Acetessigsäurebenzylamid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-Benzylimino-buttersäure-benzylamid mit Salzsäure (MÖHLAU, *B.* **27**, 3380). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 96—97°.

β-Benzylimino-buttersäure-benzylamid bezw. **β-Benzylamino-crotonsäure-benzylamid** $C_{18}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester im geschlossenen Gefäß auf 150° (MÖHLAU, *B.* **27**, 3380). Aus Benzylamin und Acetessigsäurebenzylamid bei Wasserbadtemperatur (M.). — Nadeln (aus Alkohol). — Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Benzylamin und Acetessigsäurebenzylamid.

β-Benzylimino-caprylsäure-nitril bezw. **β-Benzylamino-β-n-amyl-acrylsäure-nitril** $C_{15}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_2\cdot CN)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:CH\cdot CN)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amyl-propiolsäure-nitril (Bd. II, S. 488) und Benzylamin in alkoh. Lösung (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1186). — Rechtwinklige Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 64—65°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. — Zerfällt unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht in Benzylamin und n-Caproyl-essigsäure-nitril (Bd. III, S. 705).

β-Benzylimino-pelargonsäure-äthylester bezw. **β-Benzylamino-β-n-hexyl-acrylsäure-äthylester** $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylamin und n-Hexyl-propiolsäure-äthylester (Bd. II, S. 490) bei 150° (M., L., *Bl.* [3] **35**, 1194). — Nicht krystallisiert zu erhalten. Zersetzt sich bei der Destillation zum größten Teil. Spaltet sich unter dem Einfluß von Säuren in Benzylamin und Önanthoylessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 712).

β-Benzylimino-pelargonsäure-nitril bezw. **β-Benzylamino-β-n-hexyl-acrylsäure-nitril** $C_{16}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_2\cdot CN)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:CH\cdot CN)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Hexyl-propiolsäure-nitril (Bd. II, S. 490) und Benzylamin in alkoh. Lösung (M., L., *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1188). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 48°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Zerfällt unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht in Benzylamin und Önanthoylessigsäure-nitril (Bd. III, S. 712).

2-Benzylimino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. **2-Benzylamino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, N-Benzyl-4-methyl-Δ^1-tetrahydro-anthranilsäure-äthylester** $C_{17}H_{23}O_2N$ =

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot N{:}C{<}\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2\text{———}CH(CH_3)\end{matrix}{>}CH_2$ bezw.

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C{<}\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH(CH_3)\end{matrix}{>}CH_2$. *B.* Aus dem Äthylester einer aktiven 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 608) und Benzylamin (Kötz, Merkel, *J. pr.* [2] **79**, 116). — Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 61°.

β-Benzylimino-β-phenyl-propionsäure-äthylester, β-Benzylimino-hydrozimtsäure-äthylester bezw. **β-Benzylamino-β-phenyl-acrylsäure-äthylester, β-Benzylamino-zimtsäure-äthylester** $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäureäthylester (Bd. IX, S. 634) und Benzylamin bei 150° (Moureu, Lazennec, *C. r.* **143**, 597; *Bl.* [3] **35**, 1192). Beim anhaltenden Digerieren von Benzylamin mit Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) auf dem Wasserbad (Hantzsch, v. Hornbostel, *B.* **30**, 3005). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 68° (Ha., v. Ho.), 72° (M., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser (Ha., v. Ho.). Brechungsindices in Lösung: Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 373, 403, 404, 408. — Spaltet sich unter dem Einfluß von Säuren in Benzylamin und Benzoylessigester (M., L.).

β-Benzylimino-β-phenyl-propionsäure-nitril, β-Benzylimino-hydrozimtsäure-nitril, ω-Cyan-acetophenon-benzylimid bezw. **β-Benzylamino-β-phenyl-acrylsäure-nitril, β-Benzylamino-zimtsäure-nitril** $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot CN$. *B.* Aus Phenylpropiolsäurenitril (Bd. IX, S. 636) und Benzylamin in alkoh. Lösung durch Erhitzen auf dem Wasserbade (Moureu, Lazennec, *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1181). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — Zerfällt unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht in Benzylamin und Benzoylessigsäure-nitril.

Äthylbenzylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure, „Äthylbenzylcamphoformolamincarbonsäure" $C_{21}H_{29}O_4N = C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw.

$C_8H_{14}{<}\begin{matrix}C\cdot OH\\ \Vert\\ C\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen einer absolut-alkoholischen Lösung von 1,5 Mol.-Gew. Äthylbenzylamin und 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) auf dem Wasserbad (Tingle, Williams, *Am.* **39**, 119). — Krystallflocken (aus Essigester). F: 158° (Gasentwicklung). Löslich in Sodalösung. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung violette Färbung. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in „Äthylbenzylcamphoformenamin" (Syst. No. 1873) über.

Benzylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **Benzylamino-[camphery-liden-(3)]-essigsäure, „Benzylcamphoformenamincarbonsäure"** $C_{19}H_{23}O_3N$ =

$C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C({:}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CO\\ C{:}C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das Benzylaminsalz entsteht aus Campheroxalsäure und Benzylamin in heißer alkoh. Lösung; man erwärmt mit NaOH und säuert mit HCl an (Tingle, Hoffman, *Am.* **34**, 244). — Krystalle (aus Essigester). F: 140°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt „Benzylcamphoformenamin" (S. 1041). — Benzylaminsalz $C_7H_9N + C_{19}H_{23}O_3N$. Rhomboederförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 147,5° (Gasentw.).

3-Brom-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2)-benzylamid $C_{19}H_{14}O_3NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_4Br({:}O)_2$. *B.* Aus 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (Bd. X, S. 909) und Benzylamin, neben der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3368) (Liebermann, *B.* **33**, 570 Anm.). — Rote Krystalle. F: 100—101°.

$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\text{—}C\text{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \Vert \quad\quad {>}CO\\ CO\text{—}C\text{—}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$

α-Oxo-bernsteinsäure-α-dibenzylamid, Oxalessigsäure-dibenzylamid bezw. α-Oxy-maleinsäure-α-dibenzylamid $C_{18}H_{17}O_4N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$. Besitzt nach WOHL, LIPS, *B.* **40**, 2306, die Konfiguration der Oxymaleinsäure. — *B.* Aus Oxymaleinsäure-anhydrid (Syst. No. 2490) durch Behandeln seines Pyridinsalzes mit Dibenzylamin in absol. Alkohol bei 60—70° (W., L., *B.* **40**, 2299). — Krystalle (aus siedendem Benzol). F: 147° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Löst sich in verd. Alkali und NH_3, wird durch Ansäuern dieser Lösung wieder gefällt. — Beim Kochen der Suspension in verd. Alkohol tritt Zersetzung ein.

Benzyliminomethylmalonsäure-diäthylester bezw. Benzylaminomethylenmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 876) und Benzylamin (RUHEMANN, HEMMY, *B.* **30**, 2024). — Blättchen (aus Alkohol). F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. $FeCl_3$ färbt die Lösung in konz. Schwefelsäure violett.

β-Imino-propan-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäurebenzylamid, β-Imino-[äthylmalonsäure]-äthylester-thiobenzylamid bezw. β-Amino-α-propylen-α-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäurebenzylamid, β-Amino-[äthylidenmalonsäure]-äthylester-thiobenzylamid $C_{14}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäureester und Benzylsenföl beim Erwärmen (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 25). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°. Fast unlöslich in Wasser und Äther.

Dibenzylimid des Methylenbisoxalessigsäure-tetrakisbenzylamids $C_{51}H_{50}O_4N_6 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)]_2CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Methylen-bis-oxalessigester (Bd. III, S. 865) und 6 Mol.-Gew. Benzylamin in äther. Lösung (GAULT, *Bl.* [4] 1, 28). — Krystalle (aus siedendem Aceton). F: 216—217°. Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen Oxy- sowie Carboxy-aminen.

N-Benzyl-äthylendiamin $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dibenzyl-äthylendiamin (S. 1070) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170—180°, neben N.N'-Dibenzyl-äthylendiamin (s. u.) (BLEIER, *B.* **32**, 1829). — Flüssig. Kp_{30}: 162—165°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Färbt sich an der Luft bald gelb. — $C_9H_{14}N_2 + 2HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 253°. — Pikrat $C_9H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Blättchen (aus absol. Alkohol); Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 222° (Zers.). — $C_9H_{14}N_2 + 2HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus viel Wasser). Zersetzt sich oberhalb 230°. — $C_9H_{14}N_2 + 2HCl + 2HgCl_2$. Blättchen. Schmilzt unscharf bei 263°, nachdem es sich schon vorher geschwärzt hat. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

N.N'-Dibenzyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dibenzyl-äthylendiamin (S. 1070) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170—180°, neben N-Benzyl-äthylendiamin (s. o.) (BLEIER, *B.* **32**, 1829). Durch Reduktion von N.N'-Dibenzal-äthylendiamin (Bd. VII, S. 214) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 98031; *C.* **1898** II, 743). — Leichtflüssiges Öl vom Siedepunkt 175—182°; unlöslich in Wasser (Chem. Fabr. SCHERING). — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl$. Pulver (aus Alkohol), das bei 270° noch nicht schmilzt (B.). Sehr wenig löslich in Wasser (Chem. Fabr. SCHERING).

N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzyl-äthylendiamin $C_{28}H_{28}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (S. 543) und Benzylchlorid (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 381). — Krystalle (aus Benzol). F: 134—135°.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-N'-benzyl-äthylendiamin-N'-hydroxymethylat, Methyl-[β-methylanilino-äthyl]-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{28}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$.

a) dl-Methyl-[β-methylanilino-äthyl]-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* Das Bromid entsteht aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (S. 544) und Benzylbromid (WEDEKIND, MAYER, *B.* **42**, 305). — Bromid $C_{23}H_{27}N_2\cdot Br$. Kryställchen (aus alkoholhaltigem Aceton). Zersetzt sich je nach Art des Erhitzens zwischen 119° und 139°. Wird bei längerem Liegen grünlich und riecht dann nach Benzylbromid.

b) d-Methyl-[β-methylanilino-äthyl-]-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* Man setzt das inakt. Bromid in Methylalkohol mit dem Silbersalz der [d-Campher]-

β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) um und engt das Filtrat im Vakuum ein, wobei zuerst fast reines [d-Campher]-β-sulfonat der l-Base auskrystallisiert, während das Salz der d-Base sich aus der Mutterlauge bei Zusatz von Äther abscheidet; beide Salze werden durch Lösen in wenig Alkohol und fraktioniertes Fällen mit Äther rein erhalten (W., M.). — Salze. Jodid. $[\alpha]_D$: +87,99° (0,1257 g in 10 ccm Alkohol). Dissoziation und Autoracemisation in Alkohol: W., M., *B.* **42**, 308. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{23}H_{27}N_2\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Nädelchen. Zersetzt sich gegen 125°. Rechtsdrehend.

c) l-Methyl-[β-methylanilino-äthyl]-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. *B.* s. bei der d-Form. — Salze. Jodid. $C_{23}H_{27}N_2\cdot I$. Täfelchen (aus Alkohol durch Äther). Zersetzt sich bei 115°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform. $[\alpha]_D$: —89,80° (0,0657 g in 10 ccm Alkohol), —92,67° (0,1241 g in 20 ccm Chloroform-Alkohol). Dissoziation und Autoracemisation in Chloroform-Alkohol: W., M., *B.* **42**, 307. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{23}H_{27}N_2\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Nädelchen. Zersetzt sich gegen 125°. Linksdrehend.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-N.N'-dibenzyl-äthylen-bis-ammoniumbromid, Äthylen-bis-[methylphenylbenzylammoniumbromid], N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzyl-äthylendiamin-bis-brommethylat $C_{30}H_{34}N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NBr(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NBr(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Wurde einmal erhalten aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin und Benzylbromid im Überschuß (Wedekind, Mayer, *B.* **42**, 305, Anm. 3). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 124—125°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-N.N'-dibenzyl-trimethylen-bis-ammonium-bromid, Trimethylen-bis-[methylphenylbenzylammoniumbromid], N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzyl-trimethylendiamin-bis-brommethylat $C_{31}H_{36}N_2Br_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot NBr(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin und Benzylbromid (Wedekind, Mayer, *B.* **42**, 309). — Kryställchen (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 195—197°.

Benzylaminoessigsäure-benzylamid, [N-Benzyl-glycin]-benzylamid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 15—20-stdg. Erwärmen einer Lösung der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals (Bd. I, S. 761) in möglichst wenig Wasser mit 3—4 Mol.-Gew. Benzylamin auf 100° (Hinsberg, *B.* **25**, 2547). Aus Chloressigsäure-phenylester und 2 Mol.-Gew. Benzylamin unter Eiskühlung (Einhorn, Hütz, *Ar.* **240**, 633). — Öl. — $C_{16}H_{18}ON_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 243° (E., Hütz; Hi.). Schwer löslich in kaltem Wasser (Hi.).

β-Benzylamino-buttersäure-benzylamid $C_{18}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Äthylcrotonat (Bd. II, S. 411) mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr auf 150° (Sani, *R. A. L.* [5] **15** I, 645). — Krystalle. Rhombisch (Artini, *R. A. L.* [5] **15** I, 646). F: 115—116°; beständig gegen Barytwasser (S.).

Kuppelungsprodukte aus Benzylamin und anorganischen Säuren.

N-Chlor-benzylamin, Benzylchloramin $C_7H_8NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NHCl$. *B.* Aus salzsaurem Benzylamin und Natriumhypochloritlösung (Berg, *C. r.* **116**, 328; *A. ch.* [7] **3**, 328). — Flüssig.

N-Chlor-dibenzylamin, Dibenzylchloramin $C_{14}H_{14}NCl = (C_6H_5\cdot CH_2)_2NCl$. *B.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Natriumhypochloritlösung (Berg, *C. r.* **116**, 328; *A. ch.* [7] **3**, 330). Aus äquimolekularen Mengen Dibenzylamin und N.2.4-Trichlor-acetanilid, gelöst in Chloroform (Chattaway, Orton, *Soc.* **79**, 464). — Rhomben (aus Petroläther). F: 56° (B.; Ch., O.). 100 Tle. 93-volumprozentigen Alkohols lösen bei 16° 3,2, bei 53° 493,6 Tle. (B.).

N.N'-Dichlor-N-benzyl-harnstoff $C_8H_8ON_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NCl\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Bei schnellem Einleiten von Chlor in die gesättigte wäßrige Lösung von Benzylharnstoff (Chattaway, Wünsch, *Soc.* **95**, 134). — Farbloses, stark riechendes Öl. Sehr unbeständig.

N.N'.N'-Trichlor-N-benzyl-harnstoff $C_8H_7ON_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NCl\cdot CO\cdot NCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Benzylharnstoff in Chloroform, die man mit 10 Vol. Wasser überschichtet (Ch., W., *Soc.* **95**, 134). — Hellgelbe, stark riechende Flüssigkeit. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Chloroform, Eisessig. Ziemlich beständig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter schwacher Explosion.

N.N-Dichlor-benzylamin, Benzyldichloramin $C_7H_7NCl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$. *B.* Durch wiederholtes Waschen von N-Chlor-benzylamin mit immer stärkerer (zuletzt 50—60%iger) Schwefelsäure (BERG, *C. r.* **116**, 328; *A. ch.* [7] **3**, 329). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —11,5°. D^0: 1,282. Nicht destillierbar.

Benzolsulfonsäure-benzylamid, Benzolsulfonyl-benzylamin $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Benzylamin in Gegenwart von Alkalilauge (HINSBERG, *A.* **265**, 183). Aus Benzolsulfamidsilber und Benzyljodid in Äther (HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3162). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (HI.), 85° (HA., V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (HI.).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid, [3-Nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-benzylamin $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und Benzylamin (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 160). — Schwach gelbstichige Platten (aus Alkohol). F: 101°.

p-Toluolsulfonsäure-benzylamid, p-Toluolsulfonyl-benzylamin $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) und Benzylamin (CH., *Soc.* **87**, 159). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 116°.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-benzylamid, [2-Nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-benzylamin $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) und Benzylamin (CH., *Soc.* **87**, 161). — Blaßgelbe Platten (aus Alkohol). F: 94°.

1-[1¹-Metho-butyl]-benzol-eso-sulfonsäure-benzylamid $C_{18}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 1-[1¹-Metho-butyl]-benzol-eso-sulfonsäure (Bd. XI, S. 146) und Benzylamin (KLAGES, *B.* **36**, 3690). — Nadeln (aus Ligroin). F: 62—64°. Schmilzt unter Aufschäumen.

α-Naphthalinsulfonsäure-benzylamid, α-Naphthalinsulfonyl-benzylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 157) und Benzylamin (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 162). — Blaßgelbe, sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 137°.

β-Naphthalinsulfonsäure-benzylamid, β-Naphthalinsulfonyl-benzylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Benzylamin (CH., *Soc.* **87**, 162). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 124°. Leicht löslich in Chloroform.

Benzoesäure-o-sulfonsäurebenzylamid, N-Benzyl-o-sulfamid-benzoesäure $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von N-Benzyl-saccharin $C_6H_4<{CO \atop SO_2}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4277) mit alkoh. Natronlauge (ECKENROTH, KÖRPPEN, *B.* **29**, 1048; E., *C.* **1897** I, 235). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — $NaC_{14}H_{12}O_4NS$. Nädelchen. — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2$. Täfelchen.

Benzolsulfonsäure-methylbenzylamid, Benzolsulfonyl-methylbenzylamin $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-benzylamid mit Natronlauge und CH_3I (HINSBERG, *A.* **265**, 183). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 93° (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 19), 94° (H.).

Äthansulfonsäure-phenylbenzylamid, Äthansulfonyl-benzylanilin $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Benzylierung von Äthansulfonsäure-anilid (S. 564) (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3481). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100°.

Äthylensulfonsäure-phenylbenzylamid, Äthylensulfonyl-benzylanilin $C_{15}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Äthylensulfonsäure-anilid (S. 565) und Benzylchlorid (AU., R., *B.* **34**, 3477). — Prismen. F: 87°. Ziemlich schwer löslich.

Benzolsulfonsäure-phenylbenzylamid, Benzolsulfonyl-benzylanilin $C_{19}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylanilin durch Behandeln mit Benzolsulfochlorid und Alkali (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°.

Propan-αγ-disulfonsäure-bis-phenylbenzylamid, Propan-αγ-disulfonsäure-bis-benzylanilid $C_{29}H_{30}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Durch Benzylierung von Propan-α.γ-disulfonsäure-dianilid (S. 572) (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3480). — Nadeln. F: 160°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton.

m-Benzoldisulfonsäure-bis-phenylbenzylamid, m-Benzoldisulfonsäure-bis-benzylanilid $C_{32}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2]_2C_6H_4$. *B.* Aus m-Benzoldisulfonsäure-dianilid (S. 573) und Benzylchlorid durch mehrstündiges Kochen in Natriumäthylatlösung (AUTENRIETH, HENNINGS, *B.* **35**, 1397). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich.

Benzolsulfonsäure-[p-tolyl-benzylamid], Benzolsulfonyl-benzyl-p-toluidin $C_{20}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-p-toluidin durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Alkali (APITZSCH, *B.* **38**, 3524). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. Leicht löslich in organischen Solvenzien; unlöslich in Alkalien.

Benzolsulfonsäure-dibenzylamid, Benzolsulfonyl-dibenzylamin $C_{20}H_{19}O_2NS = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylamin durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Alkali (BECKMANN, FELLRATH, *A.* **273**, 23). — F: 68°.

Benzolsulfonyl-benzoyl-benzylamin $C_{20}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Benzoylchlorid auf eine Lösung von Benzolsulfonsäure-benzylamid in KOH (SSOLONINA, Ж. **29**, 409; *C.* **1897** II, 848). — Nadeln. F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

[Benzolsulfonyl-benzyl-amino]-essigsäure, N-Benzolsulfonyl-N-benzyl-glycin $C_{15}H_{15}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch langdauerndes Erwärmen mit Salzsäure (JOHNSON, MC COLLUM, *Am.* **35**, 62). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 123—125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser.

Nitril, Benzolsulfonsäure-[cyanmethyl-benzylamid] $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CN) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzolsulfaminoessigsäurenitrils (Bd. XI, S. 45) und Benzylchlorid in Alkohol (J., MC C., *Am.* **35**, 62). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 68—70°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dibenzyl-äthylendiamin $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin (Bd. XI, S. 47) und Benzylchlorid in Natronlauge (BLEIER, *B.* **32**, 1828). — Verfilzte Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, leicht löslich in Benzol.

N-Chlor-benzolsulfonsäurebenzylamid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-benzylamid und HOCl (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 158). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 109°.

N-Chlor-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid] $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 160). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 142°. Ziemlich löslich in Chloroform.

N-Chlor-p-toluolsulfonsäurebenzylamid $C_{14}H_{14}O_2NClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-benzylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 159). — Sechsseitige Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 136°.

N-Chlor-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-benzylamid] $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-benzylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 161). — Gelbstichige Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 144°. Ziemlich löslich in Chloroform.

N-Chlor-α-naphthalinsulfonsäurebenzylamid $C_{17}H_{14}O_2NClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfonsäure-benzylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 162). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 94°.

N-Chlor-β-naphthalinsulfonsäurebenzylamid $C_{17}H_{14}O_2NClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfonsäure-benzylamid und HOCl (CH., *Soc.* **87**, 162). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 117°.

N-Brom-benzolsulfonsäurebenzylamid $C_{13}H_{12}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-benzylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 168). — Blaßgelbe vierseitige Prismen. Schmilzt bei 104° und zersetzt sich bei ca. 140° unter Aufschäumen.

N-Brom-[3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid] $C_{13}H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 170). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform). F: 147°.

N-Brom-p-toluolsulfonsäurebenzylamid $C_{14}H_{14}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-benzylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 169). — Blaßgelbe Platten. F: 149°. Zersetzungspunkt ca. 156°.

N-Brom-[2-nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-benzylamid] $C_{14}H_{13}O_4N_2BrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-benzylamid in Chloroform und wäßr. HOBr-Lösung (CH., *Soc.* **87**, 170). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform). F: 151°. Schwer löslich in Chloroform.

Dibenzolsulfonyl-benzylamin $C_{19}H_{17}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf eine möglichst wenig alkal. Lösung von Benzolsulfonyl-benzylamin (SSOLONINA, Ж. **29**, 405; *C.* **1897 II**, 848). — Prismen (aus Alkohol). Krystallographisches Verhalten: WERNADSKI, Ж. **31**, 654. F: 136°; unlöslich in Wasser und Alkali, sehr wenig löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol, leicht in Äther und Benzol (Ss.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—180° in Benzylamin und Benzolsulfonsäure (Ss.).

Benzylsulfamidsäure $C_7H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Man sättigt eine konz. wäßrige Lösung von salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin mit SO_2 (M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **44**, 514). Als Benzylaminsalz durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von sulfamidsaurem Benzylamin mit dem gleichen Gewicht Benzylamin auf 200° (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 872). — Krystalle mit $^1/_2$ Mol. H_2O (aus Wasser) (M. SCH.). Wasserfreie Nadeln (aus Alkohol + Äther) vom Schmelzpunkt 194° (Zersetzung); leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (P., L.). — Wird bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Säuren in Benzylamin und Schwefelsäure gespalten (P., L.). — $AgC_7H_8O_3NS$. Lichtempfindliche, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (P., L.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2$. Tafeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (P., L.). — Benzylaminsalz $C_7H_9N + C_7H_9O_3NS$. Prismen (aus heißem Wasser). F: 179°; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (P., L.).

Dibenzylsulfamidsäure $C_{14}H_{15}O_3NS = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot SO_3H$. *B.* Man trägt N.N-Dibenzyl-hydroxylamin in eine siedende 40%ige wäßr. Lösung von $NaHSO_3$ ein, solange dasselbe noch gelöst wird; man filtriert heiß und läßt das Filtrat 12 Stdn. lang stehen, saugt ab, wäscht den Filterrückstand mit kaltem Wasser und fällt den wäßr. Auszug mit Salzsäure (M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **44**, 515). — Krystalle mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt bei 160—170° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in mäßig verdünnter Salzsäure. Spaltet sehr leicht H_2SO_4 ab.

N-Nitroso-N-äthyl-benzylamin, Äthylbenzylnitrosamin $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Äthylbenzylamins und einem Mol.-Gew. $NaNO_2$ (WALLACH, *A.* **343**, 73). — Gelbliches, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl.

N-Nitroso-N-fenchyl-benzylamin $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Fenchylbenzylamin (S. 1023) in essigsaurer Lösung mit Natriumnitritlösung (WALLACH, GRIEPENKERL, *A.* **269**, 362). — Prismen (aus Äther oder Alkohol). F: 93°.

N-Nitroso-N-phenyl-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-anilin, Phenylbenzylnitrosamin $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Man gibt allmählich 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in die abgekühlte Lösung von 10 g Benzylanilin in 125 ccm Alkohol und 6 g konz. Schwefelsäure und gießt nach beendeter Reaktion die alkoh. Lösung in das 3—4-fache Volum Wasser (ANTRICK, *A.* **227**, 360). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 58°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Ligroin (A.). — Wird durch alkoh. Salzsäure in Benzalanilin (S. 195) umgewandelt (O. FISCHER, *A.* **241**, 331).

N-Nitroso-N-[4-nitroso-phenyl]-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-4-nitroso-anilin, N.4-Dinitroso-N-benzyl-anilin, [4-Nitroso-phenyl]-benzyl-nitrosamin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Durch Nitrosierung von N-Benzyl-4-nitroso-anilin (S. 1042) (BOEDDINGHAUS, *A.* **263**, 303). — Nadeln (aus Äther). F: 77°. Leicht zersetzlich.

N-Nitroso-N-[3-nitro-phenyl]-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-3-nitro-anilin, [3-Nitro-phenyl]-benzyl-nitrosamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Nitrosieren von N-Benzyl-3-nitro-anilin (S. 1024) (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* **19**, 3251). — Öl.

N-Nitroso-N-[4-nitro-phenyl]-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-4-nitro-anilin, [4-Nitro-phenyl]-benzyl-nitrosamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107,5°; leicht löslich in Alkohol und Benzol (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* **19**, 3250).

N-Nitroso-N-p-tolyl-benzylamin, N-Nitroso-N-benzyl-p-toluidin, p-Tolyl-benzyl-nitrosamin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrosierung von p-Tolyl-benzylamin (S. 1034) (KOHLER, *A.* **241**, 360). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 53°.

N-Nitroso-dibenzylamin, Dibenzyl-nitrosamin $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. *B.* Beim Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Tribenzylamin (S. 1038) mit $^1/_3$ Vol. roher Salpetersäure (ROHDE, *A.* **151**, 366). Durch 5-stdg. Kochen von Dibenzylaminnitrit mit Alkohol (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **34**, 557). — Tafeln (aus Alkohol oder Äther). F: 52° (R.), 61° (WALDER, *B.* **19**, 3288). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und

Äther (R.). Verbindet sich nicht mit Säuren (R.). — Wird von Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure in Dibenzylamin übergeführt; ebenso durch alkoh. Salzsäure (R.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig entsteht N.N-Dibenzyl-hydrazin (Syst. No. 2070) (C., F.; vgl. BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2704).

N-Nitroso-N-[β-oxy-äthyl]-benzylamin, [β-Oxy-äthyl]-benzyl-nitrosamin $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung von [β-Oxy-äthyl]-benzylamin (S. 1040) mit $NaNO_2$ (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2382). — Öl.

N-Nitroso-N-[β-oxy-propyl]-benzylamin, [β-Oxy-propyl]-benzyl-nitrosamin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Eingießen einer 5%igen wäßr. $NaNO_2$-Lösung in eine schwefelsaure Lösung von [β-Oxy-propyl]-benzylamin unter Kühlung (UEDINCK, *B.* **32**, 970). — Dunkelgelbes Öl.

Methyl-[β-benzylnitrosamino-isobutyl]-carbinol, N-Nitroso-N-benzyl-diacetonalkamin $C_{13}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Benzyl-diacetonalkamin (S. 1040) mit KNO_2 in verd. Schwefelsäure (KOHN, *M.* **26**, 540). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol oder Ligroin). Erweicht bei 43—44°, schmilzt bei 48°.

N-Nitroso-N-benzyl-acetamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine konzentrierte essigsaure Lösung von N-Benzyl-acetamid (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 879; P., APITZSCH, *B.* **32**, 79). — Gelbes, bei niedriger Temperatur ziemlich beständiges Öl (P., L.). — Liefert bei der Einw. von Alkoholen in Gegenwart von K_2CO_3 unter anderen Produkten Benzylalkyläther (P., L.). Reagiert mit Aminen heftig unter Bildung von sekundären Basen und anderen Verbindungen (P., L.).

N-Nitroso-N-benzyl-benzamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine gekühlte äther. Suspension von Benzoylbenzylamin bis zur dauernden Grünfärbung (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2644). — Rosastichige Prismen (aus warmem Alkohol), die sich am Licht grün färben (v. P.). F: 46—47° (v. P.). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (v. P.). — Verpufft beim Erwärmen in konz. Lösung (v. P.). Zerfällt beim Aufbewahren quantitativ in Benzylbenzoat (Bd. IX, S. 121) und Stickstoff (v. P.). Wird von alkoh. Kalilauge sofort zersetzt (v. P.). Beim Erwärmen mit Alkohol tritt Zerfall ein in Benzoesäure, Benzylbenzoat, Äthylbenzyläther, Benzoylbenzylamin, Benzylamin, Äthylnitrit und salpetrige Säure (v. P.). Reagiert mit Anilin unter Bildung von Benzylanilin, Benzoesäure, Benzanilid und indifferenten Produkten (APITZSCH, *B.* **33**, 3521).

N-Nitroso-N-benzyl-carbamidsäure-äthylester, N-Nitroso-N-benzyl-urethan $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in gekühlte ätherische Lösung von Benzylurethan (S. 1049) bis zur dauernden Grünfärbung (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2644). — Citronengelbes Öl (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 902). Nicht unzersetzt destillierbar (v. P.). — Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge bilden sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung Stilben und Benzylmethyläther (v. P.).

N-Nitroso-N-benzyl-sulfamidsäure $C_7H_8O_4N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot SO_3H$. Ist nur in Form seiner Salze bekannt. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei Einw. von KNO_2 auf die wäßr. Suspension von Benzylsulfamidsäure unter Kühlung (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 870). — **Salze.** $NaC_7H_7O_4N_2S$. Weiße, sich bald gelblich färbende Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_7O_4N_2S$. Krystalle, die im trocknen Zustande sehr explosiv sind. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Gibt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Stickstoffentwicklung Benzylalkohol, beim Erwärmen mit Alkohol Benzyläthyläther und wird von konz. Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Benzyljodid zersetzt. — **Isoamylaminsalz** $C_7H_8O_4N_2S + C_5H_{13}N$. Weiße, im trocknen Zustande selbstexplosive Blättchen. Gibt mit Isoamylamin erwärmt Isoamylbenzylamin. — **Anilinsalz** $C_7H_8O_4N_2S + C_6H_7N$. Sehr explosive, weiße Nadeln. — **p-Toluidinsalz** $C_7H_8O_4N_2S + C_7H_9N$. In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, schon im feuchten Zustande explosive Nadeln.

Methyl-benzyl-nitramin $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. Vielleicht besitzt das im Bd. IV, S. 569 behandelte Benzyl-N-methyl-nitramin diese Konstitution.

Propyl-benzyl-nitramin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Vielleicht besitzt das in Bd. IV, S. 571 behandelte Benzyl-N-propyl-nitramin diese Konstitution.

Phosphorsäure-diphenylester-benzylamid $C_{19}H_{18}O_3NP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzylamin auf 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-diphenylester-chlorid (Bd. VI, S. 179) in Benzol (MICHAELIS, *A.* **326**, 175). — Krystalle (aus Benzol).

F: 104—105°. — Wird von Alkali beim Erhitzen verseift und von Benzylamin bei längerem Erhitzen in Phosphorsäure-tris-benzylamid übergeführt.

Phosphorsäure-dichlorid-benzylamid, „Benzylamin-N-oxychlorphosphin" $C_7H_8ONCl_2P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzylamin auf 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Äther (MICHAELIS, *A.* **326**, 174). — Gelbliches Öl. Wird von kaltem Wasser allmählich zersetzt. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar, deshalb nicht ganz rein erhalten. Liefert mit 4 Mol.-Gew. Benzylamin Phosphorsäure-tris-benzylamid.

Phosphorsäure-phenylester-bis-benzylamid $C_{20}H_{21}O_2N_2P = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_2PO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von 4 Mol.-Gew. Benzylamin auf eine Benzollösung von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 179) (MICHAELIS, *A.* **326**, 176). — Nadeln. F: 114°. Sehr beständig.

Phosphorsäure-tris-benzylamid $C_{21}H_{24}ON_3P = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_3PO$. *B.* Bei Einw. von 6 Mol.-Gew. Benzylamin auf 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in trockner Benzollösung (MICHAELIS, *A.* **326**, 178). Aus Phosphorsäure-dichlorid-benzylamid (s. o.) mit 4 Mol.-Gew. Benzylamin (M., *A.* **326**, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien.

Phosphorsäure-chlorid-tetrakis-benzylamid $C_{28}H_{32}N_4ClP = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_4PCl$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 3 Mol.-Gew. salzsaures Benzylamin (MICHAELIS, *A.* **326**, 151). — Blättchen. F: 208°. Löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. — Liefert mit alkoh. Kali oder in alkoh. Lösung mit Ag_2O unter Abspaltung von Benzylamin Phosphorsäure-tris-benzylamid (s. o.). — $2C_{28}H_{32}N_4ClP + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 200°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in Salzsäure.

Thiophosphorsäure-O-phenylester-bis-benzylamid $C_{20}H_{21}ON_2SP = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_2PS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. Benzylamin auf 1 Mol.-Gew. Thiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid (Bd. VI, S. 181) in Benzol (MICHAELIS, *A.* **326**, 206). — Nadeln (aus Benzol). F: 73°.

Thiophosphorsäure-tris-benzylamid $C_{21}H_{24}N_3SP = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)_3PS$. *B.* Bei Einw. von 6 Mol.-Gew. Benzylamin auf 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ in Benzollösung (MICHAELIS, *A.* **326**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Sehr beständig gegen Wasser, Säuren und Alkalien.

Substitutionsprodukte des Benzylamins.

2-Chlor-benzylamin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Neben kleineren Mengen Bis-[2-chlor-benzyl]-amin (s. u.) durch Reduktion von 2-Chlor-benzaldoxim (Bd. VII, S. 234) mit Zinkstaub + Eisessig in Alkohol (FRANZEN, *B.* **36**, 1417). — Öl. Kp_{11}: 103—104°. — $C_7H_8NCl + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 215—216°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_7H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (Zers.).

Phenyl-[2-chlor-benzyl]-amin, [2-Chlor-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von [2-Chlor-benzal]-anilin (S. 198) in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 118). — Dickes Öl. — Hydrochlorid. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt unscharf bei 186—187°.

Bis-[2-chlor-benzyl]-amin, 2.2'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben 2-Chlor-benzylamin durch Reduktion von 2-Chlor-benzaldoxim (Bd. VII, S. 234) mit Zinkstaub + Eisessig in Alkohol (FRANZEN, *B.* **36**, 1417).

N-[2-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N\overset{}{<}\underset{O}{}\overset{}{>}CH\cdot C_6H_5$ und **N-[2-Chlor-benzyl]-2-chlor-isobenzaldoxim** $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N\overset{}{<}\underset{O}{}\overset{}{>}CH\cdot C_6H_4Cl$ s. Syst. No. 4194.

Essigsäure-[2-chlor-benzylamid], N-[2-Chlor-benzyl]-acetamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Acetylbenzotriazindihydrid $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N\cdot CO\cdot CH_3\\ N{=\!=}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3804) mit konz. Salzsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 279). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

Benzoesäure-[2-chlor-benzylamid], N-[2-Chlor-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylbenzotriazindihydrid $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5\\ N{=\!=}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3804) mit konz. Salzsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 281). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 116—117°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther.

N-Nitroso-N-phenyl-2-chlor-benzylamin, N-Nitroso-N-[2-chlor-benzyl]-anilin, Phenyl-[2-chlor-benzyl]-nitrosamin $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Man löst salzsaures [2-Chlor-benzyl]-anilin in verd. Salzsäure und versetzt bei 60—70° mit 10%iger Natriumnitritlösung (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 119). — Hell strohgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 53,5—54°. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Benzol und Äther, mäßig löslich in Eisessig und Petroläther. — Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge nicht merkbar angegriffen.

Bis-[3-chlor-benzyl]-amin, 3.3'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Chlor in kaltes, mit Jod vermischtes Toluol einleitet, das zwischen 160—164° siedende Chlortoluol durch Schütteln mit Natriumamalgam von Jod befreit, dann bei Siedehitze weiter Chlor einleitet und das zwischen 210° und 216° übergehende Chlorbenzylchlorid mit 2 Vol. gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr auf dem Dampfbad erhitzt (BERLIN, *A.* **151**, 138, 141; vgl. auch CURTIUS, *J. pr.* [2] **85** [1912], 179). — Schwach gelb gefärbtes Öl (B.), Krystalle vom Schmelzpunkt 112° (C.). — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HCl$. F: 225—228° (B.). — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HBr$. Krystalle. F: 224° (B.). — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HI$. Nadeln. F: 215°; in Wasser und Alkohol schwer löslich (B.). — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HNO_3$. Warzen oder Sternchen. F: 204—205°; in Alkohol schwer löslich (B.).

4-Chlor-benzylamin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-benzylchlorid (Bd. V, S. 297) oder 4-Chlor-benzylbromid (Bd. V, S. 307) und alkoh. Ammoniak, neben Bis- und Tris-[4-chlor-benzyl]-amin (BERLIN, *A.* **151**, 137; JACKSON, FIELD, *Am.* **2**, 92). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser; zieht an der Luft CO_2 an (B.). — $C_7H_8NCl + HCl$. Nadeln. F: 239—241°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Eisessig (J., F.). — $C_7H_8NCl + HBr$. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°; in Wasser etwas weniger löslich als das salzsaure Salz (J., F.). — Carbonat. Tafeln. F: 114—115° (J., F.). — $2C_7H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (J., F.).

Bis-[4-chlor-benzyl]-amin, 4.4'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben 4-Chlor-benzylamin und Tris-[4-chlor-benzyl]-amin aus 4-Chlor-benzylchlorid oder 4-Chlor-benzylbromid und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (JACKSON, FIELD, *Am.* **2**, 91; vgl. auch BERLIN, *A.* **151**, 141). — Krystalle. F: 29°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol, CS_2 (J., F.). — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 288—289°; in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich (J., F.). — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HBr$. Nadeln. F: 283—290°; in Wasser schwer löslich (J., F.). — $2C_{14}H_{13}NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Schuppen, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (J., F.).

Tris-[4-chlor-benzyl]-amin, 4.4'.4''-Trichlor-tribenzylamin $C_{21}H_{18}NCl_3 = (C_6H_4Cl\cdot CH_2)_3N$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-benzylchlorid (BERLIN, *A.* **151**, 139) oder 4-Chlor-benzylbromid (JACKSON, FIELD, *Am.* **2**, 92) mit alkoh. Ammoniak auf 100°. — Prismen (aus Alkohol). F: 88—89° (B.), 78,5° (J., F.). Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, CS_2, weniger in Eisessig (J., F.). — Zerfällt bei der Destillation mit Bromwasser in Dibenzylamin und 4-Chlor-benzaldehyd (B.). — $C_{21}H_{18}NCl_3 + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 170—175° (B.), 196° (J., F.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol (B.; J., F.). — $2C_{21}H_{18}NCl_3 + 2HCl + PtCl_4$ (J., F.).

N-[4-Chlor-benzyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N\!\overset{}{\underset{O}{<>}}\!CH\cdot C_6H_5$ und **N-[4-Chlor-benzyl]-4-chlor-isobenzaldoxim** $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N\!\underset{O}{<>}\!CH\cdot C_6H_4Cl$ s. Syst. No. 4194.

2-Brom-benzylamin $C_7H_8NBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch 2-stdg. Erhitzen von 2-Brom-benzylbromid (Bd. V, S. 308) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 317). — Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther. Zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_7H_8NBr + HCl$. F: 208°. — Carbonat. Krystalle. F: 95°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_7H_8NBr + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Bis-[2-brom-benzyl]-amin, 2.2'-Dibrom-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NBr_2 = (C_6H_4Br\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben anderen Produkten beim 2-stdg. Erhitzen von 2-Brom-benzylbromid (Bd. V, S. 308) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (JACKSON, WHITE, *Am.* **2**, 317, 318). — Krystalle. F: 36°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{13}NBr_2 + HCl$. Nadeln.

F: 166°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $2C_{14}H_{13}NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Tris-[2-brom-benzyl]-amin, 2.2'.2''-Tribrom-tribenzylamin $C_{21}H_{18}NBr_3 = (C_6H_4Br\cdot CH_2)_3N$. *B.* Neben anderen Produkten beim 2-stdg. Erhitzen von 2-Brom-benzylbromid (Bd. V, S. 308) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (J., WH., *Am.* **2**, 317, 319). — F: 121,5° bis 122°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in kaltem Ligroin, leicht in Äther und Benzol. — $2C_{21}H_{18}NBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Benzoesäure-[2-brom-benzylamid], N-[2-Brom-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylbenzotriazindihydrid $C_6H_4\langle{CH_2\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop N{=}{=}N}\rangle$ (Syst. No. 3804) mit konz. Bromwasserstoffsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 282). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, weniger in Äther, schwer in Ligroin.

4-Brom-benzylamin $C_7H_8NBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzylbromid (Bd. V, S. 308) und alkoh. Ammoniak in der Kälte (JACKSON, LOWERY, *Am.* **3**, 250). — Öl. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Absorbiert an der Luft rasch CO_2. — $C_7H_8NBr + HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 260°. Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Carbonat. Prismen. F: 131—133°. Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und CS_2. — $2C_7H_8NBr + 2HCl + PtCl_4$. Orangebraune Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol.

Bis-[4-brom-benzyl]-amin, 4.4'-Dibrom-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NBr_2 = (C_6H_4Br\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht neben 4-Brom-benzylamin und Tris-[4-brom-benzyl]-amin aus 4-Brom-benzylbromid (Bd. V, S. 308) und alkoh. Ammoniak in der Kälte (JACKSON, LOWERY, *Am.* **3**, 251). — Krystalle. F: 50°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{13}NBr_2 + HCl$. Schuppen. F: 283°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem Wasser oder Alkohol. — $2C_{14}H_{13}NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Tris-[4-brom-benzyl]-amin, 4.4'.4''-Tribrom-tribenzylamin $C_{21}H_{18}NBr_3 = (C_6H_4Br\cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus 4-Brom-benzylbromid (Bd. V, S. 308) und alkoh. Ammoniak (JACKSON, LOWERY, *Am.* **3**, 251). — Nadeln. Die aus Äther krystallisierte Base schmilzt bei 76—78°, und die aus Ligroin krystallisierte bei 92°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. Etwas reichlicher löslich in Äther, leicht in heißem Ligroin. — $C_{21}H_{18}NBr_3 + HBr$. Schuppen. F: 270°. Unlöslich in Wasser, fast gar nicht in kochendem Alkohol, leicht in Äther.

N-[4-Brom-benzyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot N\langle{}_{O}\rangle CH\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4194.

Bis-[4-brom-benzyl]-cyanamid $C_{15}H_{12}N_2Br_2 = (C_6H_4Br\cdot CH_2)_2N\cdot CN$. *B.* Aus dem Silbersalz des Cyanamids und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-benzylbromid (Bd. V, S. 308) in Benzol bei 5-stdg. Kochen (JACKSON, FULLER, *Am.* **23**, 497). — Weißgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure Bis-[4-brom-benzyl]-amin (s. o.).

2-Jod-benzylamin $C_7H_8NI = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Jod-benzylbromid (Bd. V, S. 315) und alkoh. Ammoniak (MABERY, ROBINSON, *Am.* **4**, 103). — Flüssig. Zieht an der Luft rasch CO_2 an. — $2C_7H_8NI + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

Benzoesäure-[2-jod-benzylamid], N-[2-Jod-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONI = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylbenzotriazindihydrid $C_6H_4\langle{CH_2\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop N{=}{=}N}\rangle$ (Syst. No. 3804) mit konz. Jodwasserstoffsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 282). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 154°. Schwer löslich in Äther und Ligroin.

4-Jod-benzylamin $C_7H_8NI = C_6H_4I\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Jod-benzylbromid (Bd. V, S. 316) mit alkoh. Ammoniak auf 120° (JACKSON, MABERY, *Am.* **2**, 257). — Flüssig. Absorbiert CO_2 aus der Luft. — $C_7H_8NI + HCl$. Weiße Nadeln. F: 240°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Carbonat. Krystallinisch. F: 113°. — $2C_7H_8NI + 2HCl + PtCl_4$.

Bis-[4-jod-benzyl]-amin, 4.4'-Dijod-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NI_2 = (C_6H_4I \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus 4-Jod-benzylbromid (Bd. V, S. 316) und alkoh. Ammoniak, neben Tris-[4-jod-benzyl]-amin (MABERY, JACKSON, *B.* **11**, 58). — Nadeln. F: 76°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, sowie in Äther und CS_2. — $C_{14}H_{13}NI_2 + HCl$. Fast unlöslich in Wasser. — $2C_{14}H_{13}NI_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Tris-[4-jod-benzyl]-amin, 4.4'.4''-Trijod-tribenzylamin $C_{21}H_{18}NI_3 = (C_6H_4I \cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus 4-Jod-benzylbromid (Bd. V, S. 316) und alkoh. Ammoniak, neben dem in Alkohol löslicheren Bis-[4-jod-benzyl]-amin (MABERY, JACKSON, *B.* **11**, 57). — Nadeln (aus Äther). F: 114,5°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, CS_2, Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. — $2C_{21}H_{18}NI_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

2-Nitro-benzylamin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt 24,5 g 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) mit 25,5 g Phthalimidkalium und 35 ccm Benzylcyanid auf dem Wasserbade, solange noch Wasser entweicht, und erhitzt dann $^1/_2$ Stde. auf 180°; man destilliert darauf des Benzylcyanid im Dampfstrom ab und erhitzt je 15 g vom entstandenen und zwecks Entfärbung mit wenig Alkohol ausgekochten N-[2-Nitro-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit 60 ccm Salzsäure (D: 1,19) 3 Stdn. auf 185—190° (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3092; vgl. G., *B.* **20**, 2227, 2228). — *Darst.* Man verreibt 40 g 2-Nitro-benzylchlorid mit 50 g Phthalimidkalium, mischt mit 135 g scharf getrocknetem Kochsalz und erhitzt das Gemisch im Ölbad $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde auf 140—150°; nach mehrmaligem Aufkochen des Produktes mit heißem Wasser und Auswaschen mit 96%igem Alkohol spaltet man 35 g des zurückbleibenden N-[2-Nitro-benzyl]-phthalimids durch 3-stdg. Erhitzen mit 35 ccm konz. Salzsäure (D: 1,19) und 35 ccm Eisessig im Einschlußrohr auf 170—190° (WOLFF, *B.* **25**, 3031). — Flüssig; nicht flüchtig; leicht löslich in Wasser, unlöslich in konz. Kalilauge (G., J.). Zieht CO_2 an der Luft an (G., J.). — $C_7H_8O_2N_2 + HCl$ (bei 100°). Nadeln; leicht löslich in Wasser (G.). — $2C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Schwer löslich in Alkohol (BECK, *J. pr.* [2] **47**, 399). — $C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (B.). — **Pikrat** $C_7H_8O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 206—208°; schwer löslich (G., J.). — $2C_7H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Bernsteingelbe Prismen (G.).

Methyl-[2-nitro-benzyl]-amin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim 1-stdg. Erwärmen von 15 g 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327), gelöst in 150 ccm Alkohol, mit 45 ccm 33%iger wäßr. Methylaminlösung im Druckrohr auf 100° (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3094). — Öl. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Tafeln. F: 175—176,5°.

Äthyl-[2-nitro-benzyl]-amin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim 3-stdg. Erwärmen von 15 g 2-Nitro-benzylchlorid, gelöst in 150 ccm absol. Alkohol, mit 45 ccm einer 33%igen wäßr. Äthylaminlösung im Einschlußrohr auf 100° (WOLFF, *B.* **25**, 3038). — Öl. — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 184—186°.

Allyl-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Allylamin (PAAL, STOLLBERG, *J. pr.* [2] **48**, 569). — Öl. Destilliert selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Mischbar mit Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 136—137°. — $2C_{10}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 163°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Bornyl-[2-nitro-benzyl]-amin, [2-Nitro-benzyl]-bornylamin $C_{17}H_{24}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von salzsaurem Bornylamin (S. 45) mit 2-Nitro-benzylchlorid und Natriumhydroxyd in Alkohol (FORSTER, *Soc.* **75**, 952). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol), die sich am Licht bräunen. F: 39—40°. $[\alpha]_D^{15}$: +61,2° (0,5068 g in 25 ccm Alkohol). — **Hydrochlorid.** Farblose, intensiv bitter schmeckende Schuppen. $[\alpha]_D$: +113,2° (p = 2,0). — $2C_{17}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). Zersetzt sich bei 235°.

Phenyl-[2-nitro-benzyl]-amin, [2-Nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol auf 100° (LELLMANN, STICKEL, *B.* **19**, 1605) oder mit ca. 3 Mol.-Gew. Anilin ohne Lösungsmittel (PAAL, D. R. P. 51712; *Frdl.* **2**, 125). [2-Nitro-benzyl]-anilin wird zweckmäßig direkt aus dem durch unvollständige Chlorierung oder Bromierung des 2-Nitro-toluols in der Siedehitze erhältlichen Gemisch von Nitrobenzylhaloid und unverändertem Nitrotoluol durch Einwirkung von Anilin gewonnen (Höchster Farbw., D. R. P. 97847; *C.* **1898** II, 696).

Existiert in zwei Formen: einer stabilen, die bei 57° schmilzt und braune, triklin-pinakoidale(?) Krystalle bildet, und einer metastabilen, die bei 44° schmilzt und rotgelbe, monoklin-prismatische Krystalle bildet; die letztere wandelt sich allmählich in die stabile Form um (L., St.; Klein, *B.* **19**, *1607; Groth, Ch. Kr.* **5**, 151). [2-Nitro-benzyl]-anilin ist leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Ligroin (L., St.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Phenyl-indazol $C_6H_4\langle{N \atop CH}\rangle N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3473) (Paal, Krecke, *B.* **23**, 2640; P., *B.* **24**, 961). Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht [2-Amino-benzyl]-anilin (Syst. No. 1778) (Söderbaum, Widman, *B.* **23**, 2193). Durch Behandlung mit Schwefelalkalien, zweckmäßig unter Zusatz von Schwefel, läßt sich [2-Nitro-benzyl]-anilin in ein orangefarbenes öliges Produkt [(2-Amino-benzal)-anilin?] überführen, das durch Erwärmen mit Wasser unter Bildung von 2-Amino-benzaldehyd zerlegt wird (Höchst. Farbw., D. R. P. 99542, 100968; *C.* **1899** I, 238, 958). Überführung von [2-Nitro-benzyl]-anilin in eine Sulfonsäure: Höchst. Farbw., D. R. P. 103859; *C.* **1899** II, 949.

[2-Chlor-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-2-chlor-anilin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) und 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anilin (S. 597) in alkoh. Lösung (Busch, Brunner, *J. pr.* [2] **52**, 374). — Gelbe Nadeln. F: 67°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht unter anderem N-[2-Amino-benzyl]-2-chlor-anilin (Syst. No. 1778). — $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl + HCl$. Nadeln. F: 172°.

[3-Chlor-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-3-chlor-anilin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 2-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol.-Gew. 3-Chlor-anilin (S. 602) in alkoh. Lösung (Busch, Francis, *J. pr.* [2] **52**, 377). — Gelbe Krystalle. F: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Ligroin. — Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig entstehen N-[2-Amino-benzyl]-3-chlor-anilin (Syst. No. 1778) und 2-[3-Chlor-phenyl]-indazol $C_6H_4\langle{N \atop CH}\rangle N\cdot C_6H_4Cl$ (Syst. No. 3473).

[4-Chlor-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-4-chlor-anilin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin (Paal, Krückeberg, *J. pr.* [2] **48**, 542). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 85° (Busch, Volkening, *J. pr.* [2] **52**, 381). Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, schwer in Ligroin (B., V.). — Bei der Reduktion entstehen N-[2-Amino-benzyl]-4-chlor-anilin (Syst. No. 1778) und 2-[4-Chlor-phenyl]-indazol (Syst. No. 3473) (B., V.). — $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 170—172° (B., V.). — $2C_{13}H_{11}O_2N_2Cl + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in heißem Eisessig (B., V.).

[4-Brom-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-4-brom-anilin $C_{13}H_{11}O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. 2-Nitro-benzylchlorid und 4 Tln. 4-Brom-anilin auf dem Wasserbade (Widman, *J. pr.* [2] **47**, 348). — Gelbe, glasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Nordenskiöld, *J. pr.* [2] **47**, 348; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 152). F: 84—85° (W.), 82—83° (Paal, Koch, *J. pr.* [2] **48**, 549). Leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (P., K.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei höchstens 25—30° entsteht N-[2-Amino-benzyl]-4-brom-anilin (Syst. No. 1778); bei der Reduktion mit Sn + HCl entsteht 2-[4-Brom-phenyl]-indazol (Syst. No. 3473) (P., K.).

[4-Nitroso-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-4-nitroso-anilin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$ ist desmotrop mit Chinon-[2-nitro-benzylimid]-oxim $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$, S. 1079.

[2-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-2-nitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2-Nitrobenzylchlorid mit 2-Nitro-anilin (S. 687), Alkohol und Na_2CO_3 (Paal, Kromschröder, *J. pr.* [2] **54**, 265). — Goldglänzende Blätter (aus Alkohol). F: 137°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

[3-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-3-nitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitrobenzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin (S. 698) auf 120° (Paal, Neuburger, *J. pr.* [2] **48**, 561). — Gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 142—143°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin.

[4-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-4-nitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 2-Nitro-benzyl-

chlorid mit 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin (S. 711) in alkoh. Lösung (PAAL, POLLER, *J. pr.* [2] **54**, 271). — Bronzeglänzende Blätter (aus Eisessig). F: 202°.

Methyl-phenyl-[2-nitro-benzyl]-amin, Methyl-[2-nitro-benzyl]-anilin $C_{14}H_{14}O_2N_2$ $= O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 18—20-stdg. Kochen von 2-Nitro-benzylchlorid mit überschüssigem Methyl-phenyl-hydrazin $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$ (Syst. No. 1950) in konz. alkoh. Lösung (PAAL, FRITZ, *B.* **28**, 932). Aus 2-Nitro-benzylchlorid und überschüssigem Methylanilin (S. 135) (P., F.). — Leuchtend rote Krystalle (aus Alkohol). F: 72°. Destilliert nicht unzersetzt. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Äthyl-phenyl-[2-nitro-benzyl]-amin, Äthyl-[2-nitro-benzyl]-anilin $C_{15}H_{16}O_2N_2 =$ $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Äthylanilin mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid auf 130° (SCHULTZ, ROHDE, BOSCH, *A.* **334**, 248). — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 66° nach vorherigem Erweichen. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Wird bei der Reduktion gespalten (SCH., R., B., *A.* **334**, 260). — Hydrochlorid. F: ca. 158°. Wird durch Wasser zerlegt. — Chloroplatinat. Orangefarbener Niederschlag. F: 116—117° (Zers.). Wird durch Wasser oder Alkohol zerlegt.

o-Tolyl-[2-nitro-benzyl]-amin, [2-Nitro-benzyl]-o-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327), gelöst in Alkohol und etwas Soda (LELLMANN, MAYER, *B.* **25**, 3582). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 158; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 160). F: 96° (L., M.). D^{15}: 1,278 (J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (L., M.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Essigsäure entstehen [2-Amino-benzyl]-o-toluidin (Syst. No. 1778), 2-[o-Tolyl]-indazol (Syst. No. 3473) und 2.2′-Bis-o-toluidinomethyl-azobenzol $[CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:]_2$ (Syst. No. 2173) (BUSCH, FRANCIS, *J. pr.* [2] **51**, 272).

p-Tolyl-[2-nitro-benzyl]-amin, [2-Nitro-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 2-Nitro-benzylchlorid mit 4 Tln. p-Toluidin auf dem Wasserbade (LELLMANN, STICKEL, *B.* **19**, 1609). — Gelbe Krystalle. F: 72°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, weniger leicht in Ligroin. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln.

Benzyl-[2-nitro-benzyl]-amin, 2-Nitro-dibenzylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 1 Tl. 2-Nitro-benzylamin (S. 1076) mit 4 Tln. Alkohol und $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzylchlorid (BUSCH, DORMEIR, *J. pr.* [2] **51**, 258). — $C_{14}H_{14}O_2N_2 +$ HCl. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225°.

Bis-[2-nitro-benzyl]-amin, 2.2′-Dinitro-dibenzylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht neben wenig 2-Nitro-benzylamin (S. 1076), bei 10-tägigem Stehen von 10 g 2-Nitro-benzylchlorid mit 100 ccm alkoh. Ammoniak von 10% (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3093). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100° (G., J.), 102° (BUSCH, BIRK, LEHRMANN, *J. pr.* [2] **55**, 360). — Bei der Reduktion mit einer alkal. $SnCl_2$-Lösung entsteht eine orangefarbene Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ oder $C_{28}H_{26}N_6$ (s. u.) (LELLMANN, ARNOLD, *B.* **24**, 3558; **25**, 663). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.2′-Diamino-dibenzylamin (Syst. No. 1778) (BU., BI., LEHRM.). — $C_{14}H_{13}O_4N_3 + HCl$. Schmilzt unter Verkohlung oberhalb 220° (G., J.), bei 236° (Zers.) (BU., BI., LEHRM.). — $2C_{14}H_{13}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (G., J.).

Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ oder $C_{28}H_{26}N_6$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[2-nitro-benzyl]-amin mit einer alkal. Lösung von 4 Mol.-Gew. $SnCl_2$ (LELLMANN, ARNOLD, *B.* **24**, 3558; **25**, 663). — Orangefarbene Nädelchen. F: 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. — $C_{14}H_{13}N_3 + HCl + H_2O$ oder $C_{28}H_{26}N_6 + 2HCl + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln.

Methyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Methyl-[2-nitro-benzyl]-amin (S. 1076) bei 1-stdg. Erhitzen von 15 g 2-Nitro-benzylchlorid, gelöst in 150 ccm Alkohol, mit 45 ccm wäßr. Methylaminlösung von 33% auf 100° (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3094). — Säulen (aus Alkohol). F: 62—64° (G., J.). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Methyl-bis-[2-amino-benzyl]-amin (Syst. No. 1778) (LELLMANN, HAAS, *B.* **26**, 2585). — $C_{15}H_{15}O_4N_3 + HNO_3$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine eisessigsaure Lösung der Base (WOLFF, *B.* **25**, 3040). Krystalle. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol.

Äthyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{16}H_{17}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid mit einer wäßr. Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Äthyl-[2-nitro-benzyl]-amin und einer konz. Lösung von 3 Mol.-Gew. Soda (LELLMANN, HAAS, *B.* **26**, 2583). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 56°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. — Bei der Reduktion mit Natronlauge und Zinkstaub oder Zinnoxydul entsteht Äthyl-bis-[2-amino-benzyl]-amin (Syst. No. 1778). — $2C_{16}H_{17}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle.

Propyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{17}H_{19}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Propylamin unter Zusatz von 3 Mol.-Gew. Soda auf dem Wasserbade (LELLMANN, HAAS, *B.* **26**, 2586). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 31°. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge erhält man Propyl-bis-[2-amino-benzyl]-amin (Syst. No. 1778).

Isobutyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{18}H_{21}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid mit einer wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Isobutylamin unter Zusatz von 3 Mol.-Gew. Soda auf dem Wasserbade (L., H., *B.* **26**, 2586). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 62°. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Isobutyl-bis-[2-amino-benzyl]-amin (Syst. No. 1778). — $C_{18}H_{21}O_4N_3 + HCl + AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Allyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{17}H_{17}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen einer konz. alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Allylamin unter Zusatz von 3 Mol.-Gew. Soda im Bombenrohr auf 150° (L., H., *B.* **26**, 2587). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 55°. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Allyl-bis-[2-amino-benzyl]-amin (Syst. No. 1778). — $2C_{17}H_{17}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

Phenyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin, Bis-[2-nitro-benzyl]-anilin $C_{20}H_{17}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben [2-Nitro-benzyl]-anilin (S. 1076) aus 2-Nitrobenzylchlorid, Anilin und Alkohol (LELLMANN, STICKEL, *B.* **19**, 1608). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 206° (L., ST.). Löslich in Eisessig (L., ST.). — Wird von Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Gegenwart von Eisessig zu Bis-[2-amino-benzyl]-anilin (Syst. No. 1778) reduziert (L., MAYER, *B.* **25**, 3584). Beim Erwärmen mit alkalisch-alkoholischer Zinnchlorürlösung entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \\ \diagdown CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 3812) (L., M., *B.* **35**, 3578).

o-Tolyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin, Bis-[2-nitro-benzyl]-o-toluidin $C_{21}H_{19}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-benzylchlorid und o-Toluidin (LELLMANN, HAAS, *B.* **26**, 2588). — Grünlichgelbe Blättchen. F: 205°. Schwer löslich in Alkohol.

p-Tolyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin, Bis-[2-nitro-benzyl]-p-toluidin $C_{21}H_{19}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 1/2-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in Alkohol am Rückflußkühler (LELLMANN, MAYER, *B.* **25**, 3581). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol.

Dibenzyl-[2-nitro-benzyl]-amin, 2-Nitro-tribenzylamin $C_{21}H_{20}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzylchlorid und 2-Nitro-benzylamin (S. 1076) (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 257). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 56°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. — $2C_{21}H_{20}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nädelchen. F: 200°. Schwer löslich in Alkohol.

Benzyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin, 2.2'-Dinitro-tribenzylamin $C_{21}H_{19}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 40 g Bis-[2-nitro-benzyl]-amin (S. 1078) und 10 g Benzylchlorid unter Zugabe einer wäßr. Lösung von 22 g Soda auf dem Wasserbade (LELLMANN, HAAS, *B.* **26**, 2587). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

Tris-[2-nitro-benzyl]-amin, 2.2'.2''-Trinitro-tribenzylamin $C_{21}H_{18}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylchlorid und wäßr. Ammoniak (LELLMANN, STICKEL, *B.* **19**, 1604). — Nadeln (aus Benzol). F: 157°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

N-[2-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \underset{O}{\diagdown\diagup} CH \cdot C_6H_5$ und **N-[2-Nitro-benzyl]-2-nitro-isobenzaldoxim** $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \underset{O}{\diagdown\diagup} CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ s. Syst. No. 4194.

Chinon-[2-nitro-benzylimid]-oxim bezw. [4-Nitroso-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin, N-[2-Nitro-benzyl]-4-nitroso-anilin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:C_6H_4:N \cdot OH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in N-Nitroso-N-[2-nitro-benzyl]-anilin, gelöst in absol. Äther (BUSCH, *B.* **27**, 2899). — Stahlblaue Nadeln. F: 165—167°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

Ameisensäure-[2-nitro-benzylamid], N-[2-Nitro-benzyl]-formamid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von salzsaurem 2-Nitrobenzylamin (S. 1076), trocknem Natriumformiat und Ameisensäure am Rückflußkühler (GABRIEL, JANSEN, *B.* **23**, 2813) und nachfolgendes Abdestillieren der Ameisensäure im CO_2-Strom bei 140° (G., *B.* **36**, 807). — Glänzende Krystalle (aus heißem Wasser). F: 88° bis 90°; leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln (G., J., *B.* **23**, 2813). — Liefert mit Zink und Salzsäure Dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\\ N{=\!=}CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3474) (G., *B.* **36**, 806; vgl. G., J., *B.* **23**, 2914; **24**, 3097).

Ameisensäure-[äthyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-Äthyl-N-[2-nitro-benzyl]-formamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen eines Gemisches von 6,7 g salzsaurem Äthyl-[2-nitro-benzyl]-amin (S. 1076), 4 g Natriumformiat und 24 ccm absol. Ameisensäure (WOLFF, *B.* **25**, 3039). — Krystalle (aus Wasser). F: 65° bis 67°. — Wird von Zink + HCl zu 3-Äthyl-dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_2H_5\\ N{=\!=}CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3474) reduziert.

Ameisensäure-[allyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-Allyl-N-[2-nitro-benzyl]-formamid $C_{11}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CHO$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Allyl-[2-nitro-benzyl]-amin (S. 1076) mit der 3- bis 4-fachen Menge konz. Ameisensäure am Rückflußkühler (PAAL, STOLLBERG, *J. pr.* [2] **48**, 570). — Dickes Öl. Destilliert nicht unzersetzt. Mischbar mit Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eisessig entsteht 3-Allyl-dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\\ N{=\!=}CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3474).

Ameisensäure-[phenyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-formanilid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus Natriumformanilid und 2-Nitrobenzylchlorid (Bd. V, S. 327) (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2683; P., B., D. R. P. 51712; *Frdl.* **2**, 125). Durch längeres Kochen von [2-Nitro-benzyl]-anilin (S. 1076) mit Ameisensäure (P., B.). — Gelbe Nadeln oder Tafeln (aus CS_2). Monoklin-prismatisch (OEBBEKE, *B.* **22**, 2686; *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 154). F: 77° (P., B.). — Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu 3-Phenyl-dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_5\\ N{=\!=}CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3474) reduziert (P., B.).

Ameisensäure-[(4-chlor-phenyl)-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-4-chlor-anilin $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CHO$. *B.* Beim 2—3-stdg. Kochen von N-[2-Nitro-benzyl]-4-chlor-anilin (S. 1077) mit dem 4—5-fachen Gewicht konz. Ameisensäure (PAAL, KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **48**, 543). — Nadeln (aus Äther). F: 110°. — Bei der Reduktion mit Sn + HCl entsteht 3-[4-Chlor-phenyl]-dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_4Cl\\ N{=\!=}CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3474).

Ameisensäure-[(4-brom-phenyl)-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-4-brom-anilin $C_{14}H_{11}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CHO$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von N-[2-Nitro-benzyl]-4-brom-anilin (S. 1077) mit konz. Ameisensäure (PAAL, KOCH, *J. pr.* [2] **48**, 550). — Prismen (aus Alkohol). F: 105°. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 3-[4-Brom-phenyl]-dihydrochinazolin (Syst. No. 3474).

Ameisensäure-[(3-nitro-phenyl)-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-3-nitro-anilin $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von N-[2-Nitro-benzyl]-3-nitro-anilin (S. 1077) mit konz. Ameisensäure (PAAL, NEUBURGER, *J. pr.* [2] **48**, 562). — Prismen (aus Eisessig). Krystallisiert aus $CHCl_3$ mit x Mol. $CHCl_3$ in langen Nadeln. Schmelzpunkt der chloroformfreien Verbindung: 140°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 3-[3-Amino-phenyl]-dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N{=\!=}CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3474).

Ameisensäure-[(4-nitro-phenyl)-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-4-nitro-anilin $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CHO$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 Tl. N-[2-Nitro-benzyl]-4-nitro-anilin (S. 1077) mit 8 Tln. Ameisensäure (PAAL, POLLER, *J. pr.* [2] **54**, 273). — Prismen (aus Eisessig). F: 155—156°. Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol. — Mit Zinn + Salzsäure entsteht 3-[4-Amino-phenyl]-dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ N{=\!=}CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3474).

Ameisensäure-[o-tolyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-[form-o-toluidid] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Ameisensäure-o-toluidids (S. 791) mit 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2700). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76°. — Wird von Zinn und Salzsäure zu 3-o-Tolyl-dihydrochinazolin (Syst. No. 3474) reduziert.

Ameisensäure-[p-tolyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-[form-p-toluidid] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Bei 30—40-stdg. Erhitzen der Natriumverbindung des Ameisensäure-p-toluidids (S. 919) mit 2-Nitro-benzylchlorid im Ölbad auf 120° (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2695). Durch längeres Kochen von [2-Nitro-benzyl]-p-toluidin (S. 1078) mit Ameisensäure (P., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Wird in alkoh. Lösung von Zinn und Salzsäure zu 3-p-Tolyl-dihydrochinazolin (Syst. No. 3474) reduziert.

Essigsäure-[2-nitro-benzylamid], N-[2-Nitro-benzyl]-acetamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g salzsaurem 2-Nitro-benzylamin (S. 1076), 10 ccm Essigsäureanhydrid und 2,5 g Natriumacetat auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* **20**, 2229). — Nadeln. F: 97—99° (G.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 463.

Essigsäure-[methyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-Methyl-N-[2-nitro-benzyl]-acetamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Aufkochen von 6 g des salzsauren Methyl-[2-nitro-benzyl]-amins (S. 1076) mit 3 g Natriumacetat und 12 ccm Essigsäureanhydrid (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3095). — Krystallflitter (aus Ligroin). F: 57° bis 58°. — Mit Zink und Salzsäure entsteht N-Methyl-N-[2-amino-benzyl]-acetamid (Syst. No. 1778).

Essigsäure-[phenyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-acetanilid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [2-Nitro-benzyl]-anilin (S. 1076) und überschüssigem Essigsäureanhydrid (PAAL, KRECKE, *B.* **23**, 2638). — Krystalle. F: 75°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird von Zinn und Salzsäure zu 2-Methyl-3-phenyl-dihydrochinazolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_5\\ N{=\!=}C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3475) reduziert.

Essigsäure-[(4-brom-phenyl)-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-N-acetyl-4-brom-anilin $C_{15}H_{13}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von N-[2-Nitro-benzyl]-4-brom-anilin (S. 1077) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (WIDMAN, *J. pr.* [2] **47**, 349). — Tafeln (aus Alkohol). F: 137—138°. Schwer löslich in Äther und Alkohol.

Essigsäure-[p-tolyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-[acet-p-toluidid] $C_{16}H_{16}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [2-Nitro-benzyl]-p-toluidin (S. 1078) und Essigsäureanhydrid bei 130° (LELLMANN, STICKEL, *B.* **19**, 1610). — Krystalle (aus $CHCl_3$ + Äther). F: 65°. — Wird durch Zink und Salzsäure zu N-[2-Amino-benzyl]-[acet-p-toluidid] (Syst. No. 1778) reduziert (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* **23**, 2191; W., *J. pr.* [2] **47**, 343; vgl. LELLMANN, *B.* **24**, 718).

Propionsäure-[2-nitro-benzylamid], N-[2-Nitro-benzyl]-propionamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* 12 g salzsaures 2-Nitro-benzylamin (S. 1076) werden mit 8 g propionsaurem Natrium und 36 ccm Propionsäure $^1/_2$ Stde. im Ölbade zum Sieden erhitzt (WOLFF, *B.* **25**, 3036). — Tafeln (aus Essigester + Ligroin). F: 61—62°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Ligroin. — Durch Reduktion mit Zn und Salzsäure entsteht N-[2-Amino-benzyl]-propionamid (Syst. No. 1778).

Benzoesäure-[2-nitro-benzylamid], N-[2-Nitro-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch kräftiges Schütteln eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. salzsaurem 2-Nitro-benzylamin mit 2 Mol.-Gew. wäßr. Natronlauge und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (GABRIEL, JANSEN, *B.* **23**, 2809). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 110°. — Bei Reduktion mit Zink und Salzsäure entsteht N-[2-Amino-benzyl]-benzamid (Syst. No. 1778).

Benzoesäure-[phenyl-(2-nitro-benzyl)-amid], N-[2-Nitro-benzyl]-benzanilid $C_{20}H_{16}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Nitro-benzyl]-anilin (S. 1076) und Benzoesäureanhydrid bei 120° (LELLMANN, STICKEL, *B.* **19**, 1608). — Krystalle. F: 101° (L., ST.). Leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Alkohol, Äther und Eisessig; schwer in Petroläther (L., ST.). — Durch Reduktion mit Zink und Eisessig (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* **23**, 2193; vgl. L., *B.* **24**, 718) oder Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 3525) entsteht N-[2-Amino-benzyl]-benzanilid (Syst. No. 1778).

o-Toluylsäure-[2-nitro-benzylamid] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. salzsaurem 2-Nitro-benzylamin, 2 Mol.-Gew. wäßr. Natronlauge und 1 Mol.-Gew. o-Toluylchlorid (Bd. IX, S. 464) (WOLFF,

B. **25**, 3034). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°. — Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure entsteht o-Toluylsäure-[2-amino-benzylamid] (Syst. No. 1778).

p-Toluylsäure-[2-nitro-benzylamid] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. salzsaurem 2-Nitro-benzylamin, 2 Mol.-Gew. wäßr. Natronlauge und 1 Mol.-Gew. p-Toluylchlorid (Bd. IX, S. 486) (WOLFF, *B.* **25**, 3036). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—142°.

[2-Nitro-benzyl]-harnstoff $C_8H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem 2-Nitro-benzylamin auf dem Wasserbade (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3092). — Nadeln (aus Wasser). F: 150°.

N.N'-Diphenyl-N-[2-nitro-benzyl]-harnstoff $C_{20}H_{17}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Erhitzen äquimolekularer Mengen [2-Nitro-benzyl]-anilin (S. 1076) und Phenylisocyanat auf 120° (PAAL, BODEWIG, *B.* **24**, 1158). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124—125°. — Alkoholisches Kali spaltet N.N'-Diphenyl-harnstoff (S. 352) ab (P., B.). Mit Sn + HCl oder mit Zn + Essigsäure entstehen N.N'-Diphenyl-N-[2-amino-benzyl]-harnstoff (Syst. No. 1778) (P., WEIL, *B.* **27**, 40).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-[2-nitro-benzyl]-harnstoff $C_{21}H_{19}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Nitro-benzyl]-p-toluidin (S. 1078) und Phenylisocyanat bei 100° (PAAL, WEIL, *B.* **27**, 45). — Hellgelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 119°; leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol (P., W.). — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (P., W.) oder mit Zinn und Salzsäure (P., HILDEBRAND, *J. pr.* [2] **55**, 245) entsteht N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-[2-amino-benzyl]-harnstoff (Syst. No. 1778).

Benzolsulfonsäure-[2-nitro-benzylamid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylamin und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) nach SCHOTTEN-BAUMANN (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 1161). — Bernsteingelbe Krystalle (aus Benzol). F: 92°. — Bei Reduktion mit Eisenfeilspänen und verd. Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäure-[2-amino-benzylamid] (Syst. No. 1778).

Benzolsulfonsäure-[methyl-(2-nitro-benzyl)-amid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[2-nitro-benzylamid] in alkoh. Lösung beim Erhitzen mit KOH und CH_3I (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 1165). — Farblose Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 140—141°. — Durch Reduktion mit Eisenfeilspänen und Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäure-[methyl-(2-amino-benzyl)-amid] (Syst. No. 1778).

Benzolsulfonsäure-[phenyl-(2-nitro-benzyl)-amid], Benzolsulfonsäure-[(2-nitro-benzyl)-anilid] $C_{19}H_{16}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. [2-Nitro-benzyl]-anilin (S. 1076) und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) bei 100° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 263). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Sehr wenig löslich in Äther und Benzol. — Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol auf dem Wasserbade entsteht Benzolsulfonsäure-[(2-amino-benzyl)-anilid] (Syst. No. 1778).

Benzolsulfonsäure-[p-tolyl-(2-nitro-benzyl)-amid], Benzolsulfonsäure-[(2-nitro-benzyl)-p-toluidid] $C_{20}H_{18}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. [2-Nitro-benzyl]-p-toluidin (S. 1078) und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid bei 100° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 268). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°. — Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol auf dem Wasserbade entsteht Benzolsulfonsäure-[(2-amino-benzyl)-p-toluidid] (Syst. No. 1778).

N-Nitroso-N-phenyl-2-nitro-benzylamin, N-Nitroso-N-[2-nitro-benzyl]-anilin, Phenyl-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Nitro-benzyl]-anilin (S. 1076) mit $NaNO_2$ + HCl (BUSCH, *B.* **27**, 2899) oder in essigsaurer Lösung beim Einleiten nitroser Gase (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 120). — Glasglänzende Prismen (aus Äther). F: 84° (BU.), 80,5—81° (BA., M.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ferner in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Ligroin (BU.). — Beim Einleiten von Salzsäuregas in die äther. Lösung entsteht [4-Nitroso-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-amin (S. 1079) (BU.). Liefert mit Zinn + Salzsäure 2-Phenyl-indazol (Syst. No. 3473) (BU.). Mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht [2-Amino-benzyl]-anilin (Syst. No. 1778) (BU.). Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht N-Phenyl-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2083) (BU.).

N-Nitroso-N-[4-chlor-phenyl]-2-nitro-benzylamin, N-Nitroso-N-[2-nitro-benzyl]-4-chlor-anilin, [4-Chlor-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf N-[2-Nitro-benzyl]-4-chlor-anilin (S. 1077) (BUSCH, VOLKENING, *J. pr.* [2] **52**, 387). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 100°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei niederer Temperatur entsteht N-[4-Chlor-phenyl]-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2083) (B., V.; vgl. B., *J. pr.* [2] **51**, 125).

N-Nitroso-N-[4-brom-phenyl]-2-nitro-benzylamin, N-Nitroso-N-[2-nitro-benzyl]-4-brom-anilin, [4-Brom-phenyl]-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus N-[2-Nitro-benzyl]-4-brom-anilin (S. 1077) und salpetriger Säure (BUSCH, HEINEN, *J. pr.* [2] **52**, 394). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 167°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei niederer Temperatur entsteht N-[4-Brom-phenyl]-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2083) (B., H.; vgl. B., *J. pr.* [2] **51**, 125).

N-Nitroso-N-o-tolyl-2-nitro-benzylamin, N-Nitroso-N-[2-nitro-benzyl]-o-toluidin, o-Tolyl-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 276). — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht o-Tolyl-[2-amino-benzyl]-nitrosamin (Syst. No. 1778).

N-Nitroso-N-p-tolyl-2-nitro-benzylamin, N-Nitroso-N-[2-nitro-benzyl]-p-toluidin, p-Tolyl-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Zusatz von Natriumnitrit zur alkoh. Lösung des salzsauren [2-Nitro-benzyl]-p-toluidins (S. 1078) (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 271). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 80°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform. — Durch Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht N-p-Tolyl-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2083).

N-Nitroso-bis-[2-nitro-benzyl]-amin, N-Nitroso-2.2'-dinitro-dibenzylamin, Bis-[2-nitro-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{12}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in die essigsaure Lösung des Bis-[2-nitro-benzyl]-amins (S. 1078) (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3094). Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine salzsaure Lösung von N.N-Bis-[2-nitro-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2070) (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2706). — F: 126—127° (B., W.), 120° (G., J.). — Liefert durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol N'-Acetyl-N.N-bis-[2-amino-benzyl]-hydrazin (Syst. No. 2083) (BUSCH, WEISS, *B.* **33**, 2709).

N-Nitro-N-methyl-2-nitro-benzylamin, N-Methyl-N.2-dinitro-benzylamin, Methyl-[2-nitro-benzyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. IV, S. 569.

3-Nitro-benzylamin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von 3-Nitro-benzylchlorid und Phthalimidkalium im Paraffinbade auf 120° und Spaltung des hierbei entstandenen N-[3-Nitro-benzyl]-phthalimids (Syst. No. 3210) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 200° (GABRIEL, HENDESS, *B.* **20**, 2869). — $2C_7H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen.

Phenyl-[3-nitro-benzyl]-amin, [3-Nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 256). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 84,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Benzol. — $C_{13}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Blättchen oder Schuppen. F: 100—120° (Zers.).

Methyl-phenyl-[3-nitro-benzyl]-amin, Methyl-[3-nitro-benzyl]-anilin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Eine Lösung von 20 g Methylbenzylanilin (S. 1024) und 400 g konz. Schwefelsäure wird bei 0° mit einem Gemisch von 10 g HNO_3 (36° Bé) und 40 g H_2SO_4 versetzt (GNEHM, SCHÖNHOLZER, *J. pr.* [2] **76**, 505). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), derbe Prismen (aus Benzol). F: 51—52°. — Gibt bei der oxydativen Spaltung 3-Nitro-benzoesäure. — Pikrat. F: 112—113°.

Äthyl-phenyl-[3-nitro-benzyl]-amin, Äthyl-[3-nitro-benzyl]-anilin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. eines Gemisches von Salpetersäure (38° Bé) und konz. Schwefelsäure auf Äthylbenzylanilin (S. 1026) bei +5°, neben Äthyl-[4-nitro-benzyl]-anilin (S. 1086) (SCHULTZ, BOSCH, *B.* **35**, 1293; SCH., ROHDE, B., *A* **334**, 242). Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. Äthylanilin auf ca. 130° (SCH., R., B., *A.* **334**, 246). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). F: 69°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin (SCH., R., B.). — Wird durch CrO_3 in siedendem Eisessig zu 3-Nitro-benzoesäure oxydiert (SCH., B.; SCH., R., B.). Durch Reduktion mit Sn + HCl entsteht Äthyl-[3-amino-benzyl]-anilin (Syst. No. 1778) (SCH., B.). — Salze: SCH., B.; SCH., R., B. $C_{15}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Chloroform). F: 186°. Wird von Wasser unter Gelbfärbung dissoziiert. — Pikrat $C_{15}H_{16}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Säulen (aus Chloroform durch Ligroin). F: 131°.

o-Tolyl-[3-nitro-benzyl]-amin, [3-Nitro-benzyl]-o-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 258). — Leicht gelb gefärbte Schuppen (aus siedendem Alkohol). F: 62°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, etwas weniger in kaltem; löslich in Benzol, Chloroform und CS_2,

etwas weniger in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Hydrochlorid. Blättchen. Zersetzt sich bei 100°.

m-Tolyl-[3-nitro-benzyl]-amin, [3-Nitro-benzyl]-m-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. m-Toluidin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (P., M., *G.* **30** II, 259). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 67°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, CS_2 und heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

p-Tolyl-bis-[3-nitro-benzyl]-amin, Bis-[3-nitro-benzyl]-p-toluidin $C_{21}H_{19}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim 3—4-stdg. Kochen der alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzylchlorid und von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin (P., M., *G.* **30** II, 260). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, CS_2 und heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol und Petroläther.

N-[3-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \overset{}{\underset{O}{<\!\!>}} CH \cdot C_6H_5$ und **N-[3-Nitro-benzyl]-3-nitro-isobenzaldoxim** $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \underset{O}{<\!\!>} CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ s. Syst. No. 4194.

Essigsäure-[3-nitro-benzylamid], N-[3-Nitro-benzyl]-acetamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2 g salzsaurem 3-Nitro-benzylamin mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g Natriumacetat auf dem Wasserbade (GABRIEL, HENDESS, *B.* **20**, 2869). — Nadeln. F: 91°. Löslich in heißem Wasser.

Essigsäure-[phenyl-(3-nitro-benzyl)-amid], N-[3-Nitro-benzyl]-acetanilid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von [3-Nitro-benzyl]-anilin (S. 1083) mit etwas überschüssigem Acetanhydrid im Druckrohr auf 130° (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 257). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 48°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol.

Benzolsulfonsäure-[3-nitro-benzylamid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzylamin und Benzolsulfochlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **83**, 1161). — Farblose Nadeln oder hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 123—124°. — Durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäure-[3-amino-benzylamid] (Syst. No. 1778).

Benzolsulfonsäure-[methyl-(3-nitro-benzyl)-amid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[3-nitro-benzylamid] beim Erhitzen mit Alkohol, KOH und CH_3I (Mo., Mi., *Soc.* **83**, 1165). — Farblose Platten (aus verd. Alkohol). F: 128°. — Durch Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäure-[methyl-(3-amino-benzyl)-amid] (Syst. No. 1778).

4-Nitro-benzylamin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von 4-Nitro-benzylchlorid und Phthalimidkalium und Spaltung des hierbei entstandenen N-[4-Nitro-benzyl]-phthalimids (Syst. No. 3210) mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr bei 190—200° (SALKOWSKI, *B.* **22**, 2142). — Stark basisches Öl (HAFNER, *B.* **23**, 338). Zieht aus der Luft CO_2 an (H.). Durch Reduktion mit Sn + HCl entsteht 4-Amino-benzylamin (Syst. No. 1778) (S.). — $C_7H_8O_2N_2 + HCl$. Blättchen. Zersetzt sich gegen 220° (H.). Schwer löslich in Alkohol. — Nitrat. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200° (H.). — $2C_7H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (H.).

Methyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Methyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin (S. 1086) bei 2-stdg. Erhitzen von 6 g 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329), gelöst in Alkohol, mit 10 g Methylaminlösung von 33% auf 115° (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 62). — Gelbes Öl. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $C_8H_{10}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_8H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 220°.

Dimethyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Dimethylamin, gelöst in Alkohol, auf 100° (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, *B.* **28**, 1141). — Hellgelbes Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl entsteht Dimethyl-[4-amino-benzyl]-amin (Syst. No. 1778).

Trimethyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumchlorid $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$. Nadeln. Äußerst löslich in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 87997; *Frdl.* **4**, 69).

Äthyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Äthyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin (S. 1086) aus 4-Nitro-benzylchlorid und Äthylamin (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 64). — Gelbes, dickflüssiges Öl. — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Spieße (aus verd. Alkohol). F: 226°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Oxalat $C_9H_{12}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 207°. Schwer löslich in Alkohol. — $2C_9H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

Triäthyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumchlorid $C_{13}H_{21}O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3Cl$. Derbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 87997; *Frdl.* **4**, 69).

Propyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid und Propylamin (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 65). — Dickes, gelbes, leicht lösliches Öl. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 225°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Oxalat $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 228°. — $2C_{10}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177°.

Isoamyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{12}H_{18}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch 6—7-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Isoamylamin (Bd. IV, S. 180) in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 66). — Dickes, gelbes Öl. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Durchsichtige Prismen (aus Alkohol-Äther). F: 204°. — Oxalat $C_{12}H_{18}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 223°. — Pikrat $C_{12}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 144° — $2C_{12}H_{18}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 206°.

Allyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 6—7-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Allylamin in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 68). — Gelbes Öl. — $C_{10}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Flache Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 226°. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $C_{10}H_{12}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 224°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 146°. Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{10}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 174°.

Bornyl-[4-nitro-benzyl]-amin, [4-Nitro-benzyl]-bornylamin $C_{17}H_{24}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem Bornylamin (S. 45) mit 4-Nitro-benzylchlorid und Natriumhydroxyd in Alkohol (FORSTER, *Soc.* **75**, 953). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 60—61°. $[\alpha]_D^{17}$: +66,6° (0,5037 g in 25 ccm Alkohol). — Hydrochlorid. Blättchen. Schmilzt nicht bis 250°. $[\alpha]_D$: +20,3° (in Alkohol, p = 2,0). — $2C_{17}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen (aus HCl-haltigem Alkohol). Zersetzt sich bei 234°.

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-amin, [4-Nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Bis-[4-nitro-benzyl]-anilin bei 5—6-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Anilin in konz. alkoh. Lösung (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 69; vgl. STRAKOSCH, *B.* **6**, 1062). Entsteht in bester Ausbeute (92% der Theorie), wenn 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. Anilin ohne Verdünnungsmittel 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt werden (ALWAY, WALKER, *Am.* **30**, 109). — *Darst.* [4-Nitro-benzyl]-anilin gewinnt man direkt aus dem durch unvollständige Chlorierung oder Bromierung des 4-Nitro-toluols in der Siedehitze erhältlichen Gemisch von Nitrobenzylhaloid und unverändertem Nitrotoluol durch Einwirkung von Anilin (Höchster Farbwerke, D. R. P. 97847; *C.* **1898** II, 696). — Orangefarbene Prismen (aus verd. Alkohol). F: 72° (P., SP.), 68° (ST.). Löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol (ST.). — Durch Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht [4-Amino-benzyl]-anilin (Syst. No. 1778) (P., SP.). Durch Behandlung mit Ätzalkalien in heißer alkoholischer Lösung entsteht p-Azoxybenzalanilin $(C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4)_2N_2O$ (Syst. No. 2213) (Höchster Farbw., D. R. P. 111384; *C.* **1900** II, 612; A., W.). Liefert in alkoh. Lösung mit $^1/_8$ Mol.-Gew. Na_2S hauptsächlich p-Azoxybenzalanilin, mit mehr Na_2S hauptsächlich [4-Amino-benzal]-anilin (Syst. No. 1873) (A., W.; H. F., D. R. P. 99542; *Frdl.* **5**, 113). Liefert durch Einw. auf die Halogenwasserstoffsalze aromatischer Amine in Gegenwart von Eisenchlorür bei 120—140° Farbstoffe der Rosanilingruppe (BAUM, D. R. P. 41929; *Frdl.* **1**, 50). Überführung in eine Sulfonsäure: H. F., D. R. P. 103859; *C.* **1899** II, 949. — $C_{13}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Blättchen. Wird von Wasser in HCl und die freie Base zerlegt (ST.).

[2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-amin, N-[4-Nitro-benzyl]-2-nitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Auflösen von Phenyl-[4-nitro-benzyl]-nitramin $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot C_6H_5$ (S. 1088) in konz. Schwefelsäure (BAMBERGER, *B.* **27**, 376). Aus 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) und 2-Nitro-anilin (S. 687) durch 10-stdg. Kochen in konzentrierter alkoholischer Lösung (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1254) oder durch 1—2-stdg. Erhitzen mit calcinierter Soda auf 130—140° (P., B.) oder durch Erhitzen im Einschlußrohr auf 160° (BLANKSMA, *R.* **21**, 429). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°

(BA.; BL.), 145° (P., BE.). Sehr schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton (BA.); schwer löslich auch in heißem Alkohol, leichter in Eisessig (P., BE.). — Bleibt auch bei andauernder Einw. von Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid unverändert (P., BE.). Liefert mit Brom in Eisessig N-[4-Nitro-benzyl]-4-brom-2-nitro-anilin (s. u.) (BL.).

[3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-amin, N-[4-Nitro-benzyl]-3-nitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzylchlorid und 3-Nitro-anilin (S. 698) auf 130—140° in Gegenwart von entwässerter Soda, neben N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-3-nitro-anilin (S. 1087) (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1255). — Braunrote Prismen (aus Alkohol). F: 151°.

[4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-amin, N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid und 4-Nitro-anilin (S. 711) bei 140—145° (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1256) oder bei 160° (BLANKSMA, *R.* **21**, 428). — Gelbgrüne Krystalle (aus Eisessig). F: 192° (P., BE.; BL.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig (BL.). — Liefert mit HNO_3 Pikryl-[4-nitro-benzyl]-nitramin (S. 1089) (BL.). Mit Brom entsteht N-[4-Nitro-benzyl]-2-brom-4-nitro-anilin (s. u.) (BL.).

[4-Brom-2-nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-amin, N-[4-Nitro-benzyl]-4-brom-2-nitro-anilin $C_{13}H_{10}O_4N_3Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus N-[4-Nitro-benzyl]-2-nitro-anilin (S. 1085) und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (BL., *R.* **21**, 430). — Gelbe Krystalle. F: 151°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

[2-Brom-4-nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-amin, N-[4-Nitro-benzyl]-2-brom-4-nitro-anilin $C_{13}H_{10}O_4N_3Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-anilin (s. o.) und Brom in Eisessig (BL., *R.* **21**, 429). — Gelbgrüne Krystalle. F: 180°. — Liefert mit HNO_3 [6-Brom-2.4-dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-nitramin (S. 1089).

[4.6-Dibrom-2-nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-amin, N-[4-Nitro-benzyl]-4.6-dibrom-2-nitro-anilin $C_{13}H_9O_4N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot NO_2$. *B.* Aus N-[4-Nitro-benzyl]-4-brom-2-nitro-anilin und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (BL., *R.* **21**, 430). — Gelbe Krystalle. F: 128°.

Dimethyl-phenyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumchlorid $C_{15}H_{17}O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NCl(C_6H_5)(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid und Dimethylanilin bei längerem Stehen in der Kälte (WEDEKIND, GONSWA, *A.* **307**, 287; W., *B.* **32**, 516). — Vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (FOCK, *A.* **307**, 287). F: 118—120°; leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin (W., G.).

Äthyl-phenyl-[4-nitro-benzyl]-amin, Äthyl-[4-nitro-benzyl]-anilin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Neben Äthyl-[3-nitro-benzyl]-anilin (S. 1083) aus Äthylbenzylanilin (S. 1026) in konz. Schwefelsäure durch Einw. eines Gemisches von HNO_3 von 38° Bé mit konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, ROHDE, BOSCH, *A.* **334**, 242). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylanilin mit 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid auf 130° (SCH., R., B., *A.* **334**, 247). — Gelbe Rhomben. F: 67°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Hydrochlorid. Weiß.

o-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-amin, [4-Nitro-benzyl]-o-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von o-Toluidin auf 4-Nitro-benzylchlorid in heißer alkoholischer Lösung unter Zusatz von Soda (LELLMANN, MAYER, *B.* **25**, 3582). — Hellrote Nadeln. F: 93°.

p-Tolyl-[4-nitro-benzyl]-amin, [4-Nitro-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gelbe Krystalle. F: 68° (LELLMANN, MAYER, *B.* **25**, 3582).

Bis-[4-nitro-benzyl]-amin, 4.4'-Dinitro-dibenzylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid und wäßr. Ammoniak bei 100°, neben einer isomeren Base $C_{14}H_{13}O_4N_3$ und 4.4'.4''-Trinitro-tribenzylamin (S. 1087) (STRAKOSCH, *B.* **6**, 1056). — Gelbliche Blätter (aus Alkohol). F: 93°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in heißem Alkohol. — $C_{14}H_{13}O_4N_3 + HCl$. Gelbliche Säulen. F: 212°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $2C_{14}H_{13}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

Methyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[4-nitro-benzyl]-amin (S. 1084) aus 4-Nitro-benzylchlorid und Methylamin (PAAL, SPRENGER, *B.* **30**, 63). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in heißem, nur mäßig in kaltem Alkohol. Nur schwach basisch.

Äthyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{16}H_{17}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Äthyl-[4-nitro-benzyl]-amin aus 4-Nitro-benzylchlorid und Äthylamin (P., SP., *B.* **30**, 84). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 68°.

Propyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{17}H_{19}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Propyl-[4-nitro-benzyl]-amin (S. 1085) durch Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf Propylamin (P., SP., *B.* **30**, 65). — Bräunlichgelbe, tafelförmig geschichtete Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°.

Isoamyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{19}H_{23}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Neben Isoamyl-[4-nitro-benzyl]-amin (S. 1085) bei der Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf Isoamylamin (P., SP., *B.* **30**, 67). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 57°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

Allyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{17}H_{17}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Neben Allyl-[4-nitro-benzyl]-amin (S. 1085) bei der Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf Allylamin (P., SP., *B.* **30**, 68). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 46°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

Phenyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin, Bis-[4-nitro-benzyl]-anilin $C_{20}H_{17}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid und Anilin (P., SP., *B.* **30**, 69). — Grünlichgelbe, gerippte Tafeln (aus Eisessig). F: 169°. Sehr wenig löslich. Nicht basisch.

[3-Nitro-phenyl]-bis-[4-nitro-benzyl]-amin, N.N-Bis-[4-nitro-benzyl]-3-nitro-anilin $C_{20}H_{16}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben [3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-amin (S. 1086) bei der Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf 3-Nitro-anilin (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1256). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 235°.

p-Tolyl-bis-[4-nitro-benzyl]-amin, Bis-[4-nitro-benzyl]-p-toluidin $C_{21}H_{19}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in alkoh. Lösung am Rückflußkühler, Abdampfen des Alkohols und Erhitzen des Rückstandes mit wäßr. Sodalösung auf 110—120° (LELLMANN, MAYER, *B.* **25**, 3581). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 189°. Löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Äther.

Tris-[4-nitro-benzyl]-amin, 4.4'.4''-Trinitro-tribenzylamin $C_{21}H_{18}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_3N$. *B.* Neben Bis-[4-nitro-benzyl]-amin (S. 1086) aus 4-Nitro-benzylchlorid und wäßr. Ammoniak bei 100° (STRAKOSCH, *B.* **6**, 1056). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 163° (ST.). Löslich in heißem Nitrobenzol und in heißer Essigsäure, sehr wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (ST.). Verbindet sich nicht mit Säuren (ST.).

N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N\overset{}{\underset{O}{<\!\!>}}CH\cdot C_6H_5$ und **N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-isobenzaldoxim** $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N\overset{}{\underset{O}{<\!\!>}}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ s. Syst. No. 4194.

Ameisensäure-[(3-nitro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amid], N-[4-Nitro-benzyl]-N-formyl-3-nitro-anilin $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von N-[4-Nitro-benzyl]-3-nitro-anilin (S. 1086) mit Ameisensäure (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1256). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°.

Ameisensäure-[(4-nitro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amid], N-[4-Nitro-benzyl]-N-formyl-4-nitro-anilin $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-anilin (S. 1086) mit Ameisensäure (P., B., *B.* **32**, 1257). — Hellgelbe, flache Nadeln. F: 135°.

Essigsäure-[4-nitro-benzylamid], N-[4-Nitro-benzyl]-acetamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Benzylacetamid in rauchende Salpetersäure (AMSEL, HOFMANN, *B.* **19**, 1286). Durch Erhitzen von 4 g salzsaurem 4-Nitro-benzylamin mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat auf dem Wasserbade (HAFNER, *B.* **23**, 339). — Nadeln (aus Wasser). F: 125° (A., Ho.), 133° (HA.). Löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther und Benzol. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 463.

Essigsäure-[(3-nitro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amid], N-[4-Nitro-benzyl]-N-acetyl-3-nitro-anilin $C_{15}H_{13}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-[4-Nitro-benzyl]-3-nitro-anilin (S. 1086) mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

Essigsäure-[(4-nitro-phenyl)-(4-nitro-benzyl)-amid], N-[4-Nitro-benzyl]-N-acetyl-4-nitro-anilin $C_{15}H_{13}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-anilin (S. 1086) mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (P., B., *B.* **32**, 1257). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

Benzoesäure-[4-nitro-benzylamid], N-[4-Nitro-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Nitro-benzylamin mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 140—150° (HAFNER, *B.* **23**, 339). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°.

Bernsteinsäure-methylester-[4-nitro-benzylamid], N-[4-Nitro-benzyl]-succinamidsäure-methylester $C_{12}H_{14}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem N-[4-Nitro-benzyl]-succinimid (Syst. No. 3201) durch mehrstündiges Erhitzen mit absol. Methylalkohol auf 170° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **18**, 362). — Nadeln. F: 116°

bis 118,5°. — Zerfällt bei längerem Erhitzen mit der siebenfachen Menge Methylalkohol wieder zum großen Teil in Methylalkohol und N-[4-Nitro-benzyl]-succinimid.

[4-Nitro-benzyl]-carbamidsäure-äthylester, [4-Nitro-benzyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von 4-Nitro-benzylamin und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (HAFNER, *B.* **23**, 340) unter Zusatz von Natronlauge (HANTZSCH, *B.* **31**, 180). Aus Benzylurethan (S. 1049) durch wenig Salpetersäure (HAN.). — Nadeln (aus Äther). F: 116—117° (HAF.), 118° (HAN.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther (HAF.).

[4-Nitro-benzyl]-harnstoff $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 4-Nitro-benzylamin mit frisch bereitetem Silbercyanat (HAFNER, *B.* **23**, 339). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

N.N'-Bis-[4-nitro-benzyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[4-nitro-benzyl]-thioharnstoff (s. u.) mit HgO (HAFNER, *B.* **23**, 340). Beim Vermischen einer äther. Lösung von 4-Nitro-benzylamin mit Phosgen in Benzol (H.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 234° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N'-Bis-[4-nitro-benzyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{14}O_4N_4S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Durch Kochen von [4-nitro-benzyl]-dithiocarbamidsaurem 4-Nitro-benzylamin mit Alkohol (HAFNER, *B.* **23**, 340). — Braune Nadeln. F: 202° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

[4-Nitro-benzyl]-dithiocarbamidsäure $C_8H_8O_2N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Das 4-Nitro-benzylaminsalz entsteht beim Versetzen einer äther Lösung von 4-Nitro-benzylamin mit CS_2 (HAFNER, *B.* **23**, 339). — **4-Nitro-benzylaminsalz** $C_8H_8O_2N_2S_2 + C_7H_8O_2N_2$. Krystallinisch. F: 193°.

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-N'-[4-nitro-benzyl]-harnstoff $C_{20}H_{16}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von N-[4-Nitro-benzyl]-3-nitro-anilin (S. 1086) und Phenylisocyanat (S. 437) mit etwas Benzol auf 115—120° (PAAL, BENKER, *B.* **32**, 1258). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

Benzolsulfonsäure-[4-nitro-benzylamid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylamin und Benzolsulfochlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **88**, 1161). — Hellorangegelbe Blättchen (aus Benzol). F: 118°.

Benzoesäure-o-[sulfonsäure-(4-nitro-benzylamid)], N-[4-Nitro-benzyl]-o-sulfamid-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von N-[4-Nitro-benzyl]-saccharin (Syst. No. 4277) mit alkoh. Natronlauge (ECKENROTH, KOERPPEN, *B.* **29**, 1049; *C.* **1897** I, 235). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: gegen 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. — $KC_{14}H_{11}O_6N_2S$. Rhomben. — $Ba(C_{14}H_{11}O_6N_2S)_2$. Tafeln.

N-Nitroso-N-phenyl-4-nitro-benzylamin, N-Nitroso-N-[4-nitro-benzyl]-anilin, Phenyl-[4-nitro-benzyl]-nitrosamin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2 g [4-Nitro-benzyl]-anilin in 20 ccm Eisessig mit nitrosen Gasen (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* **313**, 122). — Strohgelbe Blättchen oder Nädelchen. F: 75,5—76°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich in Eisessig, mäßig in Äther, wenig in Ligroin.

N.4-Dinitro-benzylamin, 4-Nitro-benzylnitramin $C_7H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-4-nitro-benzylamin, N-Methyl-N.4-dinitro-benzylamin, Methyl-[4-nitro-benzyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BRÜHL, *Ph. Ch.* **26**, 60. — *B.* Aus Methylnitramin, KOH, 4-Nitro-benzylchlorid und Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 246). Aus dem trocknen Natriumsalz des 4-Nitro-benzylnitramins mit CH_3I und Methylalkohol (HANTZSCH, *B.* **31**, 181). — F: 70—71° (FR., v. E.), 72° (H.). Brechungsindices in Lösung: BR., *Ph. Ch.* **22**, 373. — Beim Erhitzen mit verd. Kalilauge auf 150° wird Methylamin abgespalten (FR., v. E.).

N-Nitro-N-phenyl-4-nitro-benzylamin, N-Phenyl-N.4-dinitro-benzylamin, N-Nitro-N-[4-nitro-benzyl]-anilin, Phenyl-[4-nitro-benzyl]-nitramin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazobenzolsaurem Natrium und 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (BAMBERGER, *B.* **27**, 375). — Glasglänzende breite Nadeln. F: 99,5°. Äußerst löslich in Äther, Benzol und besonders in $CHCl_3$ und Aceton, sehr schwer in Ligroin. — Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure entsteht N-[4-Nitro-benzyl]-2-nitro-anilin (S. 1085).

N-Nitro-N-[6-brom-2.4-dinitro-phenyl]-4-nitro-benzylamin, N-[6-Brom-2.4-dinitro-phenyl]-N.4-dinitro-benzylamin, N-Nitro-N-[4-nitro-benzyl]-6-brom-2.4-dinitro-anilin, [6-Brom-2.4-dinitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-nitramin $C_{13}H_8O_8N_5Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot C_6H_2Br(NO_2)_2$. *B.* Aus N-[4-Nitro-benzyl]-2-brom-4-nitro-anilin (S. 1086) durch Salpetersäure (D: 1,52) (Blanksma, *R.* **21**, 429). — Farblose Krystalle. F: 132°.

N-Nitro-N-[2.4.6-trinitro-phenyl]-4-nitro-benzylamin, N-Nitro-N-[4-nitro-benzyl]-2.4.6-trinitro-anilin, Pikryl-[4-nitro-benzyl]-nitramin $C_{13}H_8O_{10}N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Durch Erwärmen von N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-anilin (S. 1086) mit Salpetersäure (D: 1,52) (Blanksma, *R.* **21**, 429). — Farblose Krystalle. F: 141° (Gasentwicklung).

N-Nitro-N-[4-nitro-benzyl]-carbamidsäure-äthylester, N-Nitro-N-[4-nitro-benzyl]-urethan $C_{10}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5 g Benzylurethan durch 12 g absol. Salpetersäure in der Kälte, Verdünnen mit Eiswasser, Neutralisieren mit Na_2CO_3 und Extrahieren mit Äther (Hantzsch, *B.* **31**, 180). — Die äther. Lösung gibt mit Ammoniak ein krystallinisches Ammoniumsalz und dieses mit Säuren das 4-Nitrobenzylnitramin (Syst. No. 2219).

[Benzolsulfonyl-(4-nitro-benzyl)-amino]-essigsäure, N-Benzolsulfonyl-N-[4-nitro-benzyl]-glycin $C_{15}H_{14}O_6N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril durch 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 145—150° (Johnson, Mc Collum, *Am.* **35**, 63). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210—212° (Zers.).

Nitril $C_{15}H_{13}O_4N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Benzolsulfaminoessigsäurenitril (Bd. XI, S. 45), 4-Nitro-benzylchlorid und Natriumalkoholatlösung (J., Mc C., *Am.* **35**, 63). — Prismen (aus Alkohol). F: 123—125°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Phenyl-[2-chlor-4-nitro-benzyl]-amin, [2-Chlor-4-nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben kleinen Mengen von Bis-[2-chlor-4-nitro-benzyl]-anilin (s. u.) bei 4-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-4-nitro-benzylbromid mit 2 Mol.-Gew. Anilin (Witt, *B.* **25**, 87). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 73°.

Bis-[2-chlor-4-nitro-benzyl]-amin, 2.2′-Dichlor-4.4′-dinitro-dibenzylamin $C_{14}H_{11}O_4N_3Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine siedende alkoh. Lösung von 2-Chlor-4-nitro-benzylbromid (Witt, *B.* **25**, 88). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 120°. Schwer löslich in Äther.

Phenyl-bis-[2-chlor-4-nitro-benzyl]-amin, Bis-[2-chlor-4-nitro-benzyl]-anilin $C_{20}H_{15}O_4N_3Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-4-nitro-benzylbromid und Anilin (Witt, *B.* **25**, 88). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 172°.

p-Tolyl-[α.α-dichlor-4-nitro-benzyl]-amin, [4-Nitro-benzoesäure]-p-toluidid-chlorid $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. S. 927.

Phenyl-[2.4-dinitro-benzyl]-amin, [2.4-Dinitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 2.4-Dinitro-benzylchlorid auf 2 Mol.-Gew. Anilin im Wasserbade (Cohn, Friedländer, *B.* **35**, 1266; F., C., *M.* **23**, 548) oder bei 30° (Sachs, Everding, *B.* **35**, 1236). — Orangerote Krystalle oder goldgelbe Tafeln. F: 95° (korr.) (S., E.; Lesser, Weiss, *B.* **46** [1913], 2655, Anm. 1). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (S., E.). — Liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ [2.4-Dinitro-benzal]-anilin (S. 199) (S., E.). — Hydrochlorid. Fast farblose Blättchen oder Nadeln (aus verd. Salzsäure oder mit HCl versetztem Alkohol). F: 187° (korr.) (S., E.). Wird durch reines Wasser dissoziiert (F., C.). — Pikrat $C_{13}H_{11}O_4N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 136° (korr.) (S., E.). — Platinsalz. Leicht löslich in Wasser (F., C.).

p-Tolyl-[2.4-dinitro-benzyl]-amin, [2.4-Dinitro-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2.4-Dinitro-benzylchlorid mit p-Toluidin auf dem Wasserbade mit oder ohne Lösungsmittel (Friedländer, Cohn, *M.* **23**, 548; *B.* **35**, 1266). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

3. Amine $C_8H_{11}N$.

1. ***2-Amino-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-anilin*** $C_8H_{11}N = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 358) (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **156**, 209). — *Darst.* Man reduziert das bei der Nitrierung von Äthylbenzol entstehende Gemisch

von 2- und 4-Nitro-1-äthyl-benzol mit Eisenfeile und Essigsäure (Béhal, Choay, *Bl.* [3] 11, 208), kocht das Gemisch der erhaltenen beiden Aminoäthylbenzole mit der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid, übergießt die Acetylderivate mit viel Wasser und leitet Wasserdampf ein, bis die Flüssigkeit sich milchig zu trüben beginnt; dann gießt man die wäßr. Lösung ab und behandelt den Rückstand wiederholt in der gleichen Weise mit Wasser und Wasserdampf; aus den wäßr. Lösungen scheidet sich zunächst das 4-Acetamino-1-äthyl-benzol ab; das aus den Filtraten beim Konzentrieren auskrystallisierende 2-Acetamino-1-äthyl-benzol krystallisiert man einige Male aus Wasser um und behandelt es mit siedender rauchender Salzsäure (Paucksch, *B.* 17, 767, 2801). — Bleibt bei —10° flüssig (P., *B.* 17, 2801). Kp: 210—211° (Bei., K.; P., *B.* 17, 768), 216—218° (G. Schultz, Flachsländer, *J. pr.* [2] 66, 168); Kp_{769}: 215—216° (unkorr.) (Bé., Ch.). D^{22}: 0,983 (Bei., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Arsensäure oder mit $HgCl_2$ eine schmutzig violette Färbung (P., *B.* 17, 2801). — $C_8H_{11}N + HNO_3$. Krystalle (Bei., K.).

2-Acetamino-1-äthyl-benzol, Essigsäure-[2-äthyl-anilid] $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 111—112° (Paucksch, *B.* 17, 768). Kp: 304—305° (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 156, 209).

2-Benzamino-1-äthyl-benzol, Benzoesäure-[2-äthyl-anilid] $C_{15}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-1-äthyl-benzol mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (Paucksch, *B.* 17, 2802). — Blättchen. F: 147°.

N.N'-Bis-[2-äthyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 2-Amino-1-äthyl-benzol, CS_2 und etwas Kali (Paucksch, *B.* 17, 768). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°.

2-Äthyl-phenylisothiocyanat, 2-Äthyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$. *B.* Durch Kochen von N.N'-Bis-[2-äthyl-phenyl]-thioharnstoff mit Phosphorsäure (Paucksch, *B.* 17, 2802). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 240—245°.

2. ***3-Amino-1-äthyl-benzol, 3-Äthyl-anilin*** $C_8H_{11}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-1-äthyl-benzol mit Eisen und Essigsäure (Béhal, Choay, *Bl.* [3] 11, 211). — Flüssig. Kp_{764}: 214—215° (unkorr.). D^0: 0,9896. — Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat [F: 24—25°; Kp: 312—313° (unkorr.)].

3. ***4-Amino-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-anilin*** $C_8H_{11}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-1-äthyl-benzol mit Zinn und Salzsäure (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 156, 208). Beim Erhitzen von salzsaurem N-Äthyl-anilin im Druckrohr auf 300—330° (A. W. Hofmann, *B.* 7, 527). Man erhitzt 300 g Anilin mit 150 g absol. Alkohol und 400 g $ZnCl_2$ im Autoklaven 6—8 Stunden auf 280° (Benz, *B.* 15, 1647; Willgerodt, Bergdolt, *A.* 327, 286). Neben Chinaldin beim Erhitzen von N-Äthyl-acetanilid mit $ZnCl_2$ auf 250° bis 260° (Pictet, Bunzl, *B.* 22, 1849). Bei der Destillation von 5-Amino-2-äthyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit überschüssigem Baryt (Gibbe, *B.* 29, 2538). Man reinigt die Base durch Darstellung des Sulfates (Benz; W., Ber.). — Farbloses Öl. Erstarrt bei —8° bis —10° blättrig und schmilzt bei —5° (Paucksch, *B.* 17, 2801). Kp: 212° (A. W. H.), 213—214° (Bei., Ku.; Benz), Kp_{769}: 216—216,5° (unkorr.) (Béhal, Choay, *Bl.* [3] 11, 209). D^{22}: 0,975 (Bei., Ku.). — Hydrochlorid. Tafeln (Paucksch). — $2C_8H_{11}N + H_2SO_4$ (charakteristisches Salz). Blätter. F: 239° (unkorr.) (W., Ber.). Unlöslich in Alkohol (W., Ber.), schwer löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in verd. Schwefelsäure (Benz). — $C_8H_{11}N + HNO_3$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser (Bei., Ku.; Benz). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (A. W. H.).

4-Dimethylamino-1-äthyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-äthyl-anilin $C_{10}H_{15}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Hexamethylparaleukanilin (Syst. No. 1808) bei 14-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylenglykol mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf 100°; man übersättigt mit Natronlauge, destilliert das Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab und schüttelt den Rückstand mit Äther aus; man verdunstet die äther. Lösung, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisiert ihn aus siedendem Alkohol um; die ausgeschiedenen Krystalle erwärmt man mit Alkohol, wobei sich das 4-Dimethylamino-1-äthyl-benzol zuerst löst (Heumann, Wiernik, *B.* 20, 2422). — Spieße oder dreikantige Prismen (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Äther, in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton. — Wird von Chromsäuregemisch zu Chinon oxydiert. Mit salpetriger Säure entsteht 4-Methylnitrosamino-1-äthyl-benzol (S. 1091).

Trimethyl-[4-äthyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{18}NI = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Bei mehrfach wiederholter Behandlung von 4-Amino-1-äthyl-benzol mit Methyljodid (A. W. Hofmann, *B.* 7, 528). — Krystalle (aus Wasser).

4-Acetamino-1-äthyl-benzol, Essigsäure-[4-äthyl-anilid] $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1-äthyl-benzol durch Acetylierung (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 156, 208). — Nadeln (aus Wasser). F: 94°. Kp: 315—317°. Sehr wenig löslich in Wasser

4-Benzamino-1-äthyl-benzol, Benzoesäure-[4-äthyl-anilid] $C_{15}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-äthyl-benzol durch Erhitzen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (PAUCKSCH, *B.* 17, 2802). Durch Einw. von PCl_5 auf anti-Phenyl-[4-äthyl-phenyl]-ketoxim (F: 108°) (Bd. VII, S. 449) in Äther bei —10° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (SMITH, *B.* 24, 4032). — Nadeln. F: 151° (P.).

N.N'-Bis-[4-äthyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Zusammenbringen von 4-Amino-1-äthyl-benzol mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol (PAUCKSCH, *B.* 17, 2804). — Durchsichtige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217°.

N.N'-Bis-[4-äthyl-phenyl]-guanidin $C_{17}H_{21}N_3 = (C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:NH$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Bis-[4-äthyl-phenyl]-thioharnstoff mit alkoh. Ammoniak und PbO auf dem Wasserbade (PAUCKSCH, *B.* 17, 2804). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2. — $2C_{17}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Blätter (aus sehr verd. Alkohol).

N-Phenyl-N'-[4-äthyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Äthyl-phenylsenföl (s. u.) und Anilin in Alkohol (MAINZER, *B.* 16, 2020). — Blätter (aus Alkohol). F: 103—104°. Sehr reichlich löslich in warmem Alkohol oder Äther. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Phosphorsäurelösung in Phenylsenföl, 4-Äthyl-phenylsenföl, Anilin und 4-Amino-1-äthyl-benzol.

N.N'-Bis-[4-äthyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 4-Amino-1-äthyl-benzol, CS_2 und Alkohol (MAINZER, *B.* 16, 2019). Aus 4-Amino-1-äthyl-benzol, CS_2 und etwas Kali (PAUCKSCH, *B.* 17, 768). — Blätter (aus Alkohol). F: 144° (M.), 144—145° (P.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (P.), leicht in warmem Alkohol und Äther (M.).

4-Äthyl-phenylisothiocyanat, 4-Äthyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N : CS$. *Darst.* Man kocht 1 Teil N.N'-Bis-[4-äthyl-phenyl]-thioharnstoff 4 Minuten lang mit $2^1/_2$ Teilen Phosphorsäure (mit 62—63% P_2O_5), gibt dann Salzsäure hinzu und destilliert das 4-Äthyl-phenylsenföl ab (MAINZER, *B.* 16, 2020). — Helle Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch aus NaCl und Schnee. Kp: 255,5—256°. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar.

[d-Campher]-β-sulfonsäure-[4-äthyl-anilid][1] $C_{18}H_{25}O_3NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13}\langle^{CO}_{CH_2}$. *B.* Man erhitzt 4-Äthyl-anilin mit [d-Campher]-β-sulfonsäure-chlorid (Bd. XI, S. 316) auf dem Wasserbade (HILDITCH, *Soc.* 95, 339). — Blättchen (aus Petroläther). F: 117°. $[\alpha]_D^{n}$: +63,6° (in Chloroform; p = 5).

4-Methylnitrosamino-1-äthyl-benzol, N-Nitroso-N-methyl-4-äthyl-anilin, Methyl-[4-äthyl-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{12}ON_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 10 g 4-Dimethylamino-1-äthyl-benzol in 22 g Salzsäure (von 22° Bé) + 25 g Wasser mit der Lösung von 6 g $NaNO_2$ unter Eiskühlung (HEUMANN, WIERNIK, *B.* 20, 2423). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, unlöslich in verd. Säuren.

2-Nitro-4-amino-1-äthyl-benzol, 3-Nitro-4-äthyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 360) mit Schwefelammonium (G. SCHULTZ, SANDER, *B.* 42, 2634). — Orangegelbe Prismen (aus Ligroin). F: 43—44°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Leicht diazotierbar.

[Formel: Benzolring mit C_2H_5 (oben), NO_2 (rechts), NH_2 (unten)]

2-Nitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-1-äthyl-benzol mit Acetanhydrid und Eisessig (G. SCH., SA., *B.* 42, 2634). — Gelbbraune Krystalle (aus Ligroin). F: 100—101°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3(?)-Nitro-4-amino-1-äthyl-benzol, 2(?)-Nitro-4-äthyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3(?)-Nitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol (s. u.) mit konz. Salzsäure (PAUCKSCH, *B.* 17, 770). — Gelbrote Prismen (aus Ligroin). F: 46—47°. Ungemein löslich in Alkohol, Äther, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Ligroin. Die Salze geben an Wasser alle Säure ab.

[Formel: Benzolring mit C_2H_5 (oben), NO_2 (?) (rechts unten), NH_2 (unten)]

3(?)-Nitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in eine stark gekühlte eisessigsaure Lösung von 4-Acetamino-1-äthyl-benzol (PAUCKSCH, *B.* 17, 769). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 45—47°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwieriger in Ligroin.

---

[1]) Bezifferung von „Campher" in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

2.3-Dinitro-4-amino-1-äthyl-benzol, 3.5-Dinitro-4-äthyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 360) mit Schwefelammonium (G. SCHULTZ, SANDER, *B.* **42**, 2634). — Citronengelbe Prismen (aus Ligroin). F: 110°. Schwer löslich in Salzsäure. — Diazotierbar.

C_2H_5, O_2N, NO_2, NH_2

x.x-Dinitro-4-amino-1-äthyl-benzol, x.x-Dinitro-4-äthyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$ = $C_2H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von x.x-Dinitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol (s. u.) mit konz. Salzsäure (PAUKSCH, *B.* **17**, 769). — Dunkelorangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 134—135°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Äther.

x.x-Dinitro-4-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 4-Acetamino-1-äthyl-benzol in auf —12° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,45) (PAUCKSCH, *B.* **17**, 768). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—182°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Äther.

4. ***1¹-Amino-1-äthyl-benzol, α-Amino-α-phenyl-äthan, [Methyl-phenyl-carbin]-amin, α-Phenyl-äthylamin, α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehendes α-Phenyl-äthylamin, d-α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* [d-Camphersäure]-α-[d-α-phenäthylamid] entsteht neben [d-Camphersäure]-α-[l-α-phenäthylamid] aus dl-α-Phenäthylamin mit Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476); man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Alkohol; das Derivat des d-α-Phenäthylamins ist das weniger lösliche; man verseift mit siedender 30%iger Salzsäure (FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 143). Man führt dl-α-Phenäthylamin teilweise in das l-Chinasäurederivat über; dabei wird d-α-Phenäthylamin langsamer acyliert als l-α-Phenäthylamin (MARCKWALD, METH, *B.* **38**, 808). Das saure l-äpfelsaure Salz scheidet sich aus, wenn man dl-α-Phenäthylamin mit (gewöhnlicher) l-Äpfelsäure in wäßr. Lösung behandelt (LOVÉN, *J. pr.* [2] **72**, 310). Wird in optisch unreinem Zustande erhalten bei der Spaltung von dl-α-Phenäthylamin mittels α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) (HUNTER, KIPPING, *Soc.* **83**, 1147). — Kp_{15}: 81° (F.). $[\alpha]_D$: +39,66° (MA., ME.), +40,27° (L.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Äther). F: 159—160°. Ist rechtsdrehend (F.). — Sulfat. Krystalle. Schmilzt bei 272° unter Aufschäumen (MA., ME.). — Saures Salz der d-Dithiodilactylsäure (Bd. III, S. 295). *B.* Krystallisiert beim Spalten der racemischen Dithiodilactylsäure (Bd. III, S. 292) in Wasser mittels der äqnimolekularen Menge d-α-Phenäthylamins aus, während die l-Dithiodilactylsäure in der Mutterlauge verbleibt (LOVÉN, *J. pr.* [2] **78**, 66). Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser. — Saures l-Malat. Krystalle. 1 Tl. löst sich in 18,1 Tln. Wasser von 10°; bildet mit saurem l-äpfelsaurem l-Phenäthylamin Mischkrystalle (L., *J. pr.* [2] **72**, 311). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. Federartige, anscheinend krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nach dem Trocknen auf Ton bei ca. 80°, nach mehrstündigem Erwärmen auf 60° aber bei ca. 160°; leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Essigester; $[\alpha]_D$: +61,2° (in Wasser; 0,5 g in 25 ccm) (H., K.).

3-[d-α-Phenäthylimino-methyl]-d-campher bezw. 3-[d-α-Phenäthylamino-methylen]-d-campher $C_{19}H_{25}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH \cdot CH:N \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) in Methylalkohol und dl-α-Phenäthylamin in 30%iger Essigsäure, neben 3-[l-α-Phenäthylaminomethylen]-d-campher; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol, wobei erst die l-Verbindung sich ausscheidet, dann die durch wiederholte Krystallisation aus verd. Alkohol noch zu reinigende d-Verbindung (POPE, READ, *Soc.* **85**, 174; **103** [1913], 451). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112—114,5°. Zeigt Mutarotation; in Benzol: Anfangswert $[\alpha]_D$: +189,2°; Endwert $[\alpha]_D$: —84,4° (0,1575 g Substanz in 20 ccm Lösung); in Alkohol: Anfangswert $[\alpha]_D$: +265,6°, Endwert $[\alpha]_D$: +167,8° (0,1043 g Substanz in 20 ccm Lösung). Natriumäthylat beschleunigt die Mutarotation sehr stark.

[d-Camphersäure]-α-[d-α-phenäthylamid]
$C_{18}H_{25}O_3N = \frac{H_2C\text{———————}C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C \cdot CH[CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5]} > C(CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel d-α-Phenäthylamin. — Krystalle. F: 161—162° (Quecksilberbad) (FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 142). $[\alpha]_D^{18}$: +64,92° (in absol. Alkohol; 0,6969 g in 9,3764 g Lösung) (F., *A. ch.* [8] **15**, 143, 284 Anm.).

[d-α-Phenäthyl]-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-α-Phenäthylaminhydrochlorid und Kaliumcyanat (MARCKWALD, METH, *B.* **38**, 808). —

F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin, heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D$: + 46,2° (in absol. Alkohol; c = 4,035).

b) ***Linksdrehendes α-Phenyl-äthylamin, l-α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N$ = $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von l-Chinasäure (Bd. X, S. 535) mit dl-α-Phenäthylamin, wobei die l-Base schneller als die d-Base in das l-Chinasäurederivat übergeht, erhält man ein Gemisch von vorwiegend l-Chinasäure-l-α-phenäthylamid und l-Chinasäure-d-α-phenäthylamid; beim Umkrystallisieren des Gemisches aus Wasser scheidet sich l-Chinasäure-l-α-phenäthylamid aus; man verseift es durch $1^1/_2$-stdg. Kochen mit starker Salzsäure (MARCKWALD, METH, *B.* **38**, 805). Man versetzt gewöhnliche l-Äpfelsäure mit Wasser und dl-α-Phenäthylamin und behandelt die Mutterlaugen des zunächst auskrystallisierenden Salzes des d-α-Phenäthylamins mit KOH (LOVÉN, *J. pr.* [2] **72**, 310). Aus dem dl-α-Phenäthylamin durch Spaltung mittels d-Weinsäure (L., *B.* **29**, 2315). Aus dl-α-Phenäthylamin durch Spaltung mittels α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) (HUNTER, KIPPING, *Soc.* **83**, 1148). — D_4^{22}: 0,9503 (MA., ME.). $[\alpha]_D^{22}$: —39,51° (MA., ME.); $[\alpha]_D^{15}$: —39,72° (L., *J. pr.* [2] **72**, 313). $[\alpha]_D$: —25,6° (0,539 g und 1 ccm Alkohol mit Wasser zu 20 ccm gelöst) (MA., ME.; vgl. auch H., K.). — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung ein rechtsdrehendes Methyl-phenyl-carbinol (MA., ME.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 171° (MA., ME.). In wäßr. Lösung beträgt $[\alpha]_D$: —8,27° für c = 31,45, —7,01° für c = 25,16, —5,93° für c = 18,87, —4,57° für c = 10,00, —3,50° für c = 4,00 (MA., ME.); —3,7° für c = 4,00 (H., K.). — Saures Salz der l-Dithiodilactylsäure $C_8H_{11}N + C_6H_{10}O_4S_2$. *B.* Krystallisiert beim Spalten der racemischen Dithiodilactylsäure (Bd. III, S. 292) in Wasser mittels der äquimolekularen Menge l-α-Phenäthylamins aus, während die d-Dithiodilactylsäure in der Mutterlauge verbleibt (L., *J. pr.* [2] **78**, 66). Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser. — Saures l-Malat. Krystalle. Leichter löslich in Wasser als das l-Malat der d-Base (L., *J. pr.* [2] **72**, 312). — Saures d-Tartrat. Wasserfreie Prismen oder Tafeln (L., *B.* **29**, 2314; *J. pr.* [2] **72**, 312). — [d-Campher-]π-sulfonat. Platten (aus Essigester). F: 149—150°; $[\alpha]_D$: +14° (in Wasser; 0,22 g in 20 ccm Lösung) (H., K.). — α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonat. Nadeln (aus heißem Wasser). F: ca. 198°; leicht löslich in heißem Wasser; $[\alpha]_D$: +48° (in Wasser; 0,5 g in 20 ccm Lösung) (H., K.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. Wasserfreie Prismen (aus Wasser). F: 206—207°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Essigester; $[\alpha]_D$: + 62,8° (in Wasser; 0,5 g in 20 ccm) (H., K.).

3-[l-α-Phenäthylimino-methyl]-d-campher bezw. **3-[l-α-Phenäthylamino-methylen]-d-campher** $C_{19}H_{25}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH \cdot CH:N \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw.

$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) in Methylalkohol und dl-α-Phenäthylamin in 30%iger Essigsäure, neben 3-[d-α-Phenäthylaminomethylen]-d-campher; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol, worin die d-Verbindung leichter löslich ist (POPE, READ, *Soc.* **95**, 172; **103** [1913], 451). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 145—148°. Zeigt Mutarotation; in Benzol: Anfangswert: $[\alpha]_D$: +359,5°; $[\alpha]_D$ nach 18 Stdn. + 405,9°; Endwert: $[\alpha]_D$: —8,9° (0,1577 g Substanz in 20 ccm Lösung); in Alkohol: Anfangswert $[\alpha]_D$: + 255,5°; Endwert $[\alpha]_D$: + 315,6° (0,0998 g Substanz in 20 ccm Lösung); eine Spur Natriumäthylat beschleunigt die Mutarotation sehr stark.

Benzoesäure-l-α-phenäthylamid, Benzoyl-l-α-phenäthylamin $C_{15}H_{15}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus l-α-Phenäthylamin durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (MARCKWALD, METH, *B.* **38**, 809). — Krystalle (aus Ligroin). F: 125,5°. $[\alpha]_D$: —39,9° (in Benzol; c = 3,005), —14,8° (in Chloroform; c = 10,025), —4,0° (in Propylalkohol; c = 5,05), +0,3° (in absol. Äthylalkohol; c = 4,78), +1,54° (in absol. Äthylalkohol; c = 10,25), +7,24° (in Methylalkohol; c = 10,285), +8,36° (in Methylalkohol; c = 5,142).

[d-Methylbenzylessigsäure]-[l-α-phenäthylamid] $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden Methylbenzylessigsäure (Bd. IX, S. 542) und l- oder dl-α-Phenäthylamin; in letzterem Fall wird das Produkt von beigemengtem Derivat des d-α-Phenäthylamins durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Petroläther und Benzol befreit (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 448, 455). — Nadeln (aus Benzol). F: 119—122,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: + 8,6° (in Äther; 0,4315 g in 20 ccm Lösung).

[d-Camphersäure]-α-[l-α-phenäthylamid]

$C_{18}H_{25}O_3N = \begin{matrix}H_2C\text{———————}C(CH_3)(CO_2H)\\ H_2C \cdot CH[CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5]\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel d-α-Phenäthyl-

amin. — Krystalle. F: 161—162° (Quecksilberbad) (FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 142). $[\alpha]_D^{20}$: —50,52° (in absol. Alkohol; 0,7292 g in 9,8259 g Lösung) (F., *A. ch.* [8] **15**, 142, 284 Anm.).

[l-α-Phenäthyl]-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Neutralisation des sauren d-weinsauren l-α-Phenäthylamins mit K_2CO_3 und Einw. von Kaliumcyanat (LOVÉN, *J. pr.* [2] **72**, 313). — Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: —52,1° (0,7405 g Substanz in 19,92 ccm Alkohol). — $C_9H_{12}ON_2 + HNO_3$. Tafeln. Wird durch Wasser zersetzt.

l-Chinasäure-l-α-phenäthylamid $C_{15}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_7(OH)_4$. *B.* s. im Artikel l-α-Phenäthylamin. — Krystalle (aus Wasser). F: 220°; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol, ziemlich leicht in Pyridin, fast unlöslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform; $[\alpha]_D$: —92,1° (in Pyridin; c = 6,692) (MARCKWALD, METH, *B.* **38**, 804).

c) ***Inaktives α-Phenyl-äthylamin, dl-α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer alkal. Lösung von 1¹-Nitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 358) mit Zinkstaub (KONOWALOW, Ж. **25**, 529). Aus 10 g Acetophenon, 20 g Ammoniumformiat und 5 ccm Eisessig bei 5-stdg. Erhitzen auf 155° (WALLACH, *A.* **343**, 61). Durch 6-stdg. Erhitzen von 10 g Acetophenon mit 20 g Ammoniumformiat und Verseifen des entstehenden Formylderivates (S. 1095) mittels siedender Salzsäure (W., *A.* **343**, 60; FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 141). Aus Acetophenonoxim (Bd. VII, S. 278) durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (KRAFT, *B.* **23**, 2783) oder mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 318) oder durch elektrolytische Reduktion (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1515). Beim Behandeln der 35° warmen Lösung von 12 g Acetophenon-phenylhydrazon (Syst. No. 1958) in 50 g 96%igem Alkohol mit 325 g 2½%igem Natriumamalgam und genügend Eisessig (TAFEL, *B.* **19**, 1929). Bei der Reduktion von ω-Phenoxy-acetophenon-oxim (Bd. VIII, S. 92) mit alkoh. Natriumamalgam (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1126). Aus α-Amino-hydratropasäure-nitril (Syst. No. 1905), Natrium und Alkohol (JAWELOW, *B.* **39**, 1196). Man behandelt 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit 2 oder 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 5).

Eigentümlich riechendes Öl. Kp_{763}: 187,5° (korr.) (T., *B.* **22**, 1856), Kp_{758}: 185° (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2167), Kp_{741}: 182—185° (T., *B.* **19**, 1929); Kp_{758}: 187°, $Kp_{748,5}$: 184°, Kp_{13}: 71° (Mo.). D^{15}: 0,9395 (MI., LI.). 1 Tl. löst sich in ca. 24 Tln. Wasser von 20° (T., *B.* **22**, 1856). Mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar (T., *B.* **19**, 1929). Zieht begierig CO_2 an (T., *B.* **19**, 1929). — Zur Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten wurden angewandt: l-Äpfelsäure (LOVÉN, *J. pr.* [2] **72**, 310), d-Weinsäure (Lo., *B.* **29**, 2314), α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) (HUNTER, KIPPING, *Soc.* **83**, 1148), l-Chinasäure (Bd. X, S. 535) (MARCKWALD, METH, *B.* **38**, 803), d-Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) (F.), 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) (POPE, READ, *Soc.* **95**, 172; *Soc.* **103** [1913], 451). — Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von $NaHCO_3$ entsteht Acetophenonoxim (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 704). Über die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Allylbromid vgl. MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1426.

$C_8H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 158° (T., *B.* **22**, 1856; J.), 160° (WALLACH, *A.* **343**, 61). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (T., *B.* **19**, 1930). — $C_8H_{11}N + SO_2$ s. dl-α-Phenäthyl-thionamidsäure $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot SO_2H$, S. 1096. — $2C_8H_{11}N + H_2SO_4$. Blättchen. F: 170° (T., *B.* **19**, 1930), 245° (MA., ME.). Sehr leicht löslich in Wasser (T.). — $C_8H_{11}N + HNO_3$. Krystalle. F: 75° (Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (KANN, T., *B.* **27**, 2307). — Oxalate: $2C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus heißem Wasser). F: 238°; fast unlöslich in absol. Alkohol (T., *B.* **22**, 1856). — $C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Blättchen (T., *B.* **19**, 1930). — Saures d-Tartrat $C_8H_{11}N + C_4H_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (Lo., *B.* **29**, 2314). Leicht löslich in heißem Wasser (KRAFT, *B.* **23**, 2784). — Pikrat. F: 189° (MI., LI.). — [d-Campher]-β-sulfonat $C_8H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Farblose Platten (aus Aceton). F: 141—143° (POPE, HARVEY, *Soc.* **75**, 1110), 141—144° (HU., KI.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Po., HA.). $[\alpha]_D^{19}$: +14,6° (in Wasser; 0,5079 g in 25,1 ccm Lösung) (Po., HA.); $[\alpha]_D$: +14,6° (in Wasser; 1 g in 20 ccm Lösung) (HU., KI.). Spaltung in stereoisomere Komponenten durch Krystallisation gelang nicht (Po., HA.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Schuppen (aus Aceton-Essigester). F: 213—214° (Po., HA.). Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol (T., *B.* **19**, 1930).

Methyl-dl-α-phenäthylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalmethylamin (Bd. VII, S. 213) und Methylmagnesiumjodid in Äther (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 21). — Kp_{720}: 184°; Kp_{18}: 87°. — $C_9H_{13}N + HCl$. Nadeln. F: 173°.

Äthyl-dl-α-phenäthylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzaläthylamin und Methylmagnesiumjodid in Äther (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 23). — Kp_{728}: 194°; Kp_{16}: 90°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nädelchen. F: 201°.

Phenyl-dl-α-phenäthylamin, [dl-α-Phenäthyl]-anilin, inakt. [α-Methyl-benzyl]-anilin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalanilin mit Methylmagnesiumjodid (BUSCH, *B.* **37**, 2691). — Dickflüssiges Öl. Kp_{30}: 183° (B.). Die Salze werden von Wasser partiell zerlegt (B.). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit salzsaurem Anilin entsteht α-Phenyl-α-[4-amino-phenyl]-äthan (Syst. No. 1734) (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1763). — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 184—185°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in konz. Salzsäure (B.). — $2C_{14}H_{15}N + H_2SO_4$. Krystallisiert aus konz. Lösungen in verd. Schwefelsäure in Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in sechsseitigen Tafeln. F: 142—143° (B.). — $C_{14}H_{15}N + HNO_3$. Nadeln (aus sehr verd. Salpetersäure). F: 162—163°; leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (B.).

Inakt. Di-α-phenäthyl-amin, inakt. α.α'-Diphenyl-diäthylamin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) und 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbade, neben dl-α-Phenäthylamin (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 5). — Hellgelbes dickes Öl. Kp_{18}: 169—171°. Leicht löslich in Alkohol nnd Äther, schwer in Wasser. — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Äther-Alkohol). Sublimiert über 240° unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Wasser.

Benzal-dl-α-phenäthylamin, Benzaldehyd-dl-α-phenäthylimid $C_{15}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und dl-α-Phenäthylamin (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 2308) — Bleibt bis —15° flüssig. Kp_{14}: 273—275°; zersetzt sich beim Destillieren an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

Ameisensäure-dl-α-phenäthylamid, Formyl-dl-α-phenäthylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 10 g Acetophenon mit 20 g Ammoniumformiat auf 155° (WALLACH, *A.* **343**, 60; FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 141). — Krystalle (aus Essigester). Kp_{14}: 200° (W.); Kp_{18}: 180—185° (F.).

Essigsäure-dl-α-phenäthylamid, Acetyl-dl-α-phenäthylamin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von dl-α-Phenäthylamin mit der 5-fachen Menge Eisessig (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 2307). — F: 57°. Kp_{752}: 292—293° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln.

Benzoesäure-dl-α-phenäthlyamid, Benzoyl-dl-α-phenäthylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-α-Phenäthylamin durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (HUNTER, KIPPING, *Soc.* **83**, 1152). — Nädelchen. F: 120° (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 2308; H., KI.). Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin (KA., T.).

Inakt. Benzoyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_{23}H_{23}ON = [C_6H_5\cdot CH(CH_3)]_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus inakt. Di-α-phenyläthyl-amin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 6). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Hydrozimtsäure-[dl-α-phenäthylamid] $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrozimtsäurechlorid und dl-α-Phenäthylamin in siedendem absol. Äther in Gegenwart von Soda (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 328). — Nädelchen (aus Ligroin). Erweicht bei 86°, schmilzt bei 89°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, CCl_4, Chloroform und CS_2, sehr wenig in heißem Wasser.

dl-α-Phenäthylamid der inakt. Äthyl-benzyl-essigsäure $C_{19}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben einer stereoisomeren niedrigerschmelzenden Form, wenn man 11,7 g dl-α-Phenäthylamin in 85 ccm trocknem Äther nach Zusatz von 14,5 g frisch geglühter Soda mit einer Mischung von 19 g inaktivem Äthylbenzylessigsäure-chlorid (Bd. IX, S. 558) in 90 ccm Äther zum Sieden erhitzt; man trennt die beiden Stereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther (MOHR, *B.* **37**, 2703, 3470; *J. pr.* [2] **71**, 340). — Nadeln (aus Petroläther). F: 112°. Unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, CCl_4, CS_2 nnd Benzol, schwer in kaltem Petroläther. 1 g erfordert zur Lösung 350—450 ccm siedenden Petroläther.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Petroläther). F: 86,5—87°; unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, CCl_4; 1 g löst sich in etwa 80—110 ccm siedendem Petroläther, bei Zimmertemperatur in etwa 400 ccm Petroläther (M., *B.* **37**, 2703, 3470; *J. pr.* [2] **71**, 352).

Inakt. Oxalsäure-bis-[α-phenäthylamid], inakt. N.N'-Di-α-phenäthyl-oxamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und dl-α-Phenäthylamin (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 2308). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 180° und schmilzt bei ca. 185°. Kaum oder gar nicht löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin; ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

[dl-α-Phenäthyl]-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-α-Phenäthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (KANN, TAFEL, *B.* **27**, 2308; MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 321). — Nädelchen (aus Essigester oder Benzol). F: 137° (K., T.; M.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, kaltem Aceton, löslich in heißem Alkohol und Chloroform, sehr wenig löslich in siedendem CCl_4, CS_2 und Ligroin; 1 g löst sich in ca. 79 ccm siedendem Benzol (M.). Bei 217° tritt Gasentwicklung und bei 245° Braunfärbung ein (M.).

N-Phenyl-N'-[dl-α-phenäthyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-α-Phenäthylamin und Phenylsenföl (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2168). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°.

Inakt. N.N'-Di-α-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von dl-α-Phenäthylamin mit CS_2 und Alkohol (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2168). — F: 163°.

N.N'-Diphenyl-N-[dl-α-phenäthyl]-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Methyl-benzyl]-anilin (S. 1095) und Phenylisocyanat durch längeres Erwärmen (BUSCH, *B.* **37**, 2693). — Vierseitige wasserhelle Tafeln (aus Äther-Ligroin), Blätter (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin.

Inakt. N-Phenyl-N'.N'-di-α-phenäthyl-harnstoff $C_{23}H_{24}ON_2 = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3)]_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus inakt. Di-α-phenäthyl-amin und Phenylisocyanat (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 6). — Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

dl-α-Phenäthyl-thionamidsäure $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot SO_2H$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine äther. Lösung von dl-α-Phenäthylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2168). — Amorphes Pulver.

Thionyl-dl-α-phenäthylamin $C_8H_9ONS = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N:SO$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. dl-α-Phenäthylamin in Benzol und 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2167). — Flüssig. — Liefert bei 200° im geschlossenen Rohr Acetophenon.

N-Nitroso-N-phenyl-dl-α-phenäthylamin, N-Nitroso-N-[dl-α-phenäthyl]-anilin, Phenyl-[dl-α-phenäthyl]-nitrosamin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die Lösung eines Salzes des [dl-α-Phenäthyl]-anilins (BUSCH, *B.* **37**, 2692). — Bräunlichgelbes Öl. — Liefert mit alkoh. Salzsäure das in Nadeln krystallisierende salzsaure Salz des **4-Nitroso-N-[dl-α-phenäthyl]-anilins** $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ (grünes Öl), wobei gleichzeitig Geruch nach Acetophenon auftritt.

Inakt. β-Nitro-α-anilino-α-phenyl-äthan, inakt. Phenyl-[β-nitro-α-phenyl-äthyl]-amin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Styrol-pseudonitrosit (Bd. V, S. 476) und Anilin (SOMMER, *B.* **29**, 360), neben Stickoxydul (WIELAND, *B.* **36**, 2563). Aus Benzalanilin und Nitromethan in alkoh. Lösung (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 398). — Farblose rhomboedrische Krystalle (aus Alkohol). F: 90°; leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol (CH. M.). — Liefert bei der Einw. von heißer Salzsäure ω-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) (CH. M.). — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. Unbeständig (S.).

5. ***1²-Amino-1-äthyl-benzol, β-Amino-α-phenyl-äthan, β-Phenyl-äthylamin, β-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus rohem Kirschlorbeeröl oder rohem Öl der bitteren Mandeln mit Zink und alkoh. Salzsäure (FILETI, *G.* **8**, 447; *B.* **12**, 297). Aus Amygdalin (Syst. No. 4776) mit Zink und Salzsäure (FILETI, *G.* **8**, 450; *B.* **12**, 297; FILETI, PICCINI, *G.* **9**, 295; *B.* **12**, 1700). Beim Behandeln einer durch Eisessig sauer gehaltenen alkoh. Lösung von Phenylacetaldoxim (Bd. VII, S. 294) mit Natriumamalgam (BISCHLER, NAPIERALSKI, *B.* **26**, 1905). Aus Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) durch Behandlung mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (BERNTHSEN, *A.* **184**, 304; SPICA, *G.* **9**, 555; *J.* **1879**, 440) oder mit Natrium und absol. Alkohol (LADENBURG, *B.* **19**, 782; JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 346). Aus Phenylthioacetamid (Bd. IX, S. 460) durch Einw. von Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (COLOMBO, SPICA, *G.* **5**, 125; *B.* **8**, 821) oder durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung unter zeitweisem Zusatz von Essigsäure (BERNTHSEN, *A.* **184**, 300). Bei raschem Erhitzen von α-Amino-hydrozimtsäure (Syst. No. 1905), neben 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin (Syst. No. 3595) (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 202; vgl. SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] **27**, 346; *B.* **14**, 1788; **18**, 1713). Beim Behandeln von Hydrozimtsäure-amid (Bd. IX, S. 511) mit alkal. KOBr-Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2740; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 254) oder mit alkal. NaOCl-Lösung (WEERMAN, JONGKEES, *R.* **25**, 242). Aus Hydrozimtsäure-azid (Bd. IX, S. 513) durch Brom in trocknem Tetrachlorkohlenstoff (CURTIUS, JORDAN, *J. pr.* [2] **64**, 311). Aus β-Phenäthyl-carbamidsäure-äthylester (S. 1099) beim Kochen mit konz. Salzsäure (CU., JOR.). Aus N.N'-Di-β-phenäthyl-harnstoff (S. 1099) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140—145° (CU., JOR.; THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 200). Durch Reduktion von α.β.α'-Triphenyl-glutarsäure-dinitril

(Bd. IX, S. 967) mit Natrium und Alkohol, neben Dibenzyl und HCN (HENZE, *B.* **31**, 3065). Bei der Fäulnis von Gelatine in Gegenwart von Ochsenpankreas (NENCKI, *J. pr.* [2] **26**, 49; vgl. SPIRO, *B. Ph. P.* **1**, 349).

Flüssig (FILETI, *G.* **9**, 294 Anm.; *B.* **12**, 1308 Anm.). Erstarrt auch im Eis-Kochsalz-Gemisch nicht (ERLENMEYER, LIPP). Riecht charakteristisch (SPICA, *G.* **9**, 566; NENCKI, *J. pr.* [2] **26**, 49). Kp: 194,5—195° (LADENBURG), 194—196° (SPIRO), 198° (WEERMAN, JONGKEES); $Kp_{757,8}$: 193° (SPICA, *G.* **9**, 566); $Kp_{753,7}$: 197—198° (A. W. HOFMANN); Kp_{747}: 196° (CURTIUS, JORDAN); Kp_{725}: 197—198° (BISCHLER, NAPIERALSKI). $D_4^{24,4}$: 0,9580 (EIJKMAN, *R.* **12**, 186). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (SPICA, *G.* **9**, 566). n_α: 1,52673, n_β: 1,54290 (EIJKMAN). — Zieht begierig CO_2 aus der Luft an und geht hierbei in das Carbonat über (FILETI, PICCINI, *G.* **9**, 294 Anm.; *B.* **12**, 1308 Anm., 1700; SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] **27**, 346; SPIRO). Das salzsaure Salz zerfällt bei der trocknen Destillation in Styrol, Salmiak und salzsaures Di-β-phenäthyl-amin (S. 1098) (FILETI, PICCINI, *G.* **9**, 295; *B.* **12**, 1308, 1700). Gibt bei Einw. von Methyljodid neben β-Phenäthylamin-hydrojodid Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumjodid (JOHNSON, GUEST). Liefert mit Äthylbromid in Chloroformlösung Äthyl-β-phenäthylamin (BERNTHSEN, *A.* **184**, 308).

$C_8H_{11}N + HCl$. Blätter oder Tafeln (aus absol. Alkohol). Rhombisch bipyramidal(?) (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **6**, 391; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 558). F: 217° (FILETI, *G.* **6**, 451; *B.* **12**, 297; CURTIUS, JORDAN, *J. pr.* [2] **64**, 310), 216—217° (SPICA, *G.* **9**, 562). Unlöslich in Äther (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 204), leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Wasser (BERNTHSEN, *A.* **184**, 306; FILETI), 100 Teile Wasser lösen bei 14° 79,5 Teile Salz (FILETI, PICCINI, *G.* **9**, 295; *B.* **12**, 1700). — $C_8H_{11}N + HBr$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: ca. 257° bis 259°; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Äther (CU., JOR.). — $C_8H_{11}N + HI$. Platten (aus absol. Alkohol + Äther). Bräunt sich oberhalb 190° und zersetzt sich bei 235—236°; sehr leicht löslich in kaltem Wasser und absol. Alkohol (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 347). — $C_8H_{11}N + SO_2$ und $2\,C_8H_{11}N + SO_2$ s. β-Phenäthyl-thionamidsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$ und ihr β-Phenäthylaminsalz $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, S. 1100. — Carbonat. Blättchen. F: 101—104° (FILETI, PICCINI, *G.* **9**, 294 Anm.; *B.* **12**, 1308 Anm., 1700), 105° (ER., LI.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (ER., LI.). — Oxalate: $2C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Täfelchen (aus heißem Wasser). F: 218° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 373 Anm.). — $C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 181°; geht mit warmem Alkohol zum Teil in neutrales Salz über (HOO., v. D., *R.* **6**, 373 Anm.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol) oder Tafeln. F: 167° bis 168° (KOLSHORN, *B.* **37**, 2484), 168° (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2167), 171° (korr.) (DECKER, KROPP, *B.* **42**, 2078), 171—174° (korr.) (SPIRO, *B. Ph. P.* **1**, 350). Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Äther; löslich in Wasser, besonders in der Wärme; leicht löslich in Alkohol und Essigester (DE., KR.). — $2\,C_8H_{11}N + CdI_2$. Blättchen (aus Wasser). F: ca. 102—103°. Leicht löslich in verd. Säuren und Ammoniak (CU., JOR.). — $C_8H_{11}N + HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 175°, schmilzt bei 188° unter Zersetzung; sehr wenig löslich in heißem Wasser (CU., JOR.). — $2\,C_8H_{11}N + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem (ER., LI.).

Methyl-β-phenäthylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man führt Benzolsulfonsäure-β-phenäthylamid (S. 1100) mittels alkoh. Natronlauge in das Natriumsalz über, setzt dieses mit CH_3I um und erhitzt das rohe Benzolsulfonsäure-[methyl-β-phenäthyl-amid] mit konz. Salzsäure auf 150—160° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 349). — Öl. Kp_{36-40}: 112,5—115°. Ist in Wasser leichter löslich als β-Phenäthylamin. Die wäßr. Lösung wird durch Phosphorwolframsäure und $HgCl_2$ gefällt. — Absorbiert CO_2 aus der Luft. Reagiert gegen Curcuma und Lackmus stark alkalisch. — $C_9H_{13}N + HCl + 2\,H_2O$. Platten (aus Äther + Alkohol). F: 152—154°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat $C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. Platten. F: 183—184° (Zers.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 141°. — Doppelsalz mit $HgCl_2$. Krystalle. F: 172—173°. — $2\,C_9H_{13}N + 2\,HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 212° (Zers.).

Dimethyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Phenäthylchlorid (Bd. V, S. 354) beim Erhitzen mit alkoh. Dimethylamin auf 100° (BARGER, *Soc.* **95**, 2195). — Kp: 198—202°. — Liefert beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° Dimethyl-[β-(4-nitro-phenyl)-äthyl]-amin (S. 1100).

Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumjodid $C_{11}H_{18}NI = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Bei der Einw. von CH_3I auf β-Phenäthylamin in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 348). — Platten (aus Alkohol). F: 227°. Schwer löslich in Alkohol.

Äthyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrobromid scheidet sich auf Zusatz von Äthylbromid zu einer Lösung von β-Phenäthylamin in $CHCl_3$ aus; man zersetzt es mit Alkali (BERNTHSEN, *A.* **184**, 308). — Blättchen. — $C_{10}H_{15}N + HBr$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$.

Benzyl-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 12-stdg. Erhitzen von 1 Teil Benzyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-amin (Syst. No. 1855) mit 60 Teilen Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und PH_4I auf 140—150° (E. FISCHER, *B.* **29**, 211). Man vermischt 1 Mol.-Gew. Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Phenylacetaldehyd, löst das ausgeschiedene Öl [Phenylacetaldehyd-benzylimid(?)] in 20 Teilen Alkohol und trägt in die siedende Lösung allmählich $2^1/_2$ Teile Natrium ein (E. F.). — Öl. Kp_{750}: 327—328° (korr.). Löslich in heißem Wasser. Mischbar mit Alkohol und Äther. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Plättchen (aus Wasser). F: 264—266° (unkorr.). Erheblich leichter in Wasser löslich als das Hydrojodid. — $C_{15}H_{17}N + HI$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 233° (korr.). 1 Teil löst sich in 60—70 Teilen heißem Wasser. — Sulfat. Rauten (aus warmer verd. Schwefelsäure). F: 191—192° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Di-β-phenäthyl-amin, β.β'-Diphenyl-diäthylamin $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht neben Mono- und Tri-β-phenäthyl-amin beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *G.* **9**, 560). Das salzsaure Salz entsteht bei der trocknen Destillation von salzsaurem β-Phenäthylamin (FILETI, PICCINI, *G.* **9**, 295; *B.* **12**, 1308, 1700). Aus β-Phenäthylchlorid (Bd. V, S. 354) und wäßr. oder alkoh. Ammoniak (MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 525). — Flüssig. Kp: oberhalb 360°; Kp_{603}: 335—337° (S.). Sehr schwer löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Äther (S.). — Hydrochlorid. Schüppchen. Schmilzt bei langsamem Erwärmen bei 259—260° (S.), und bei raschem Erhitzen bei 265° (F., P.; S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Äther (S.). 1 Teil löst sich bei 14° in 100 Teilen Wasser (F., P.). — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Ziemlich löslich in reinem und in alkoholhaltigem Wasser (S.).

Tri-β-phenäthyl-amin, β.β'.β''-Triphenyl-triäthylamin $C_{24}H_{27}N = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$. *B.* Entsteht neben Mono- und Di-β-phenäthyl-amin beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *G.* **9**, 564). Zur Trennung fällt man die alkoh. Lösung der salzsauren Salze der drei Basen fraktioniert mit Äther. — Öl. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — $C_{24}H_{27}N + HCl$. Nadeln. F: 137—138°. Sehr wenig löslich in Äther, schwer in heißem Wasser, mäßig in kochendem Benzol, leicht in Alkohol und $CHCl_3$.

Verbindung aus β-Phenäthylamin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3H)$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus β-Phenäthyl-thionamidsäure in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2166). — Krystalle. F: 114°.

Benzal-β-phenäthylamin, Benzaldehyd-β-phenäthylimid $C_{15}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des β-Phenäthylamins mit Benzaldehyd (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1723). — F: ca. 70°. — Wird durch Einw. von KNO_3 in konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Wasserdampf in β-[4-Nitro-phenyl]-äthylamin übergeführt.

Ameisensäure-β-phenäthylamid, Formyl-β-phenäthylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Ameisensäure (BISCHLER, NAPIERALSKI, *B.* **26**, 1908). — Öl. Kp_{15}: 205°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Essigsäure-β-phenäthylamid, Acetyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Essigsäureanhydrid (BISCHLER, NAPIERALSKI, *B.* **26**, 1905). — Nadeln. F: 42—44° (B., N.), 51° (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2167). Kp_{725}: 305—306° (B., N.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (B., N.). — Gibt bei der Einw. von P_2O_5 in siedendem Toluol (PICTET, KAY, *B.* **42**, 1977) 1-Methyl-3.4-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3071) (B., N.).

Benzoesäure-β-phenäthylamid, Benzoyl-β-phenäthylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Benzoylchlorid in $10^0/_0$iger Natronlauge (BISCHLER, NAPIERALSKI, *B.* **26**, 1907). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113—114° (B., N.), 114° (SPIRO, *B. Ph. P.* **1**, 349), 116° (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2167). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in $CHCl_3$ und Benzol (B., N.; S.). — Gibt bei der Einw. von P_2O_5 in siedendem Xylol (PICTET, KAY, *B.* **42**, 1975) 1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3088) (B., N.). Bringt man das durch Einw. von PCl_5 entstehende, nicht näher beschriebene N-β-Phenäthyl-benzimidchlorid (vgl. B., N.) in Ligroin mit $AlCl_3$ zur Reaktion und zersetzt mit Eiswasser, so erhält man 1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin (DECKER, KROPP, *B.* **42**, 2076).

Phenylessigsäure-β-phenäthylamid, Phenacetyl-β-phenäthylamin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Phenacetylchlorid in Gegenwart von $20^0/_0$iger Natronlauge unterhalb 0° (PICTET, KAY, *B.* **42**, 1977). — Blättchen (aus heißem Benzol + Petroläther). F: 95° (P., K.), 94—95° (DECKER, KROPP, *B.* **42**, 2077). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Äther und besonders

in Ligroin (D., K.). — Gibt bei der Einw. von P_2O_5 in siedendem Xylol 1-Benzyl-3.4-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3088) (P., K.).

Oxalsäure-bis-[β-phenäthylamid], N.N'-Di-β-phenäthyl-oxamid $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Oxalsäurediäthylester (NEUBERT, *B.* **19**, 1825). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 180° (N.), 186° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **50**, 557, 559). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (N.).

β-Phenäthyl-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-amid (Bd. IX, S. 511) in absol. Methylalkohol mit Brom und methylalkoholischem Natriummethylat (WEERMAN, JONGKEES, *R.* **25**, 242). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 30—31°.

β-Phenäthyl-carbamidsäure-äthylester, β-Phenäthyl-urethan $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-amid analog der vorhergehenden Verbindung (WEERMAN, JONGKEES, *R.* **25**, 243). Aus Hydrozimtsäure-azid durch siedenden Alkohol (CURTIUS, JORDAN, *J. pr.* [2] **64**, 306). — Blätter (aus Ligroin). F: 33,5° (C., JOR.), 34—35° (W., JON.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser (C., JOR.). — Durch siedende Salzsäure wird β-Phenäthylamin abgespalten (C., JOR.).

β-Phenäthyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von salzsaurem β-Phenäthylamin mit Kaliumcyanat (SPICA, *G.* **9**, 567). — Flache Prismen. F: 112° (unkorr.). Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol.

N.N'-Di-β-phenäthyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus Hydrozimtsäure-amid (Bd. IX, S. 511) mittels nicht zu stark alkal. Natriumhypochloritlösung (1/2 Mol.-Gew. NaOH auf 1 Mol.-Gew. NaOCl) unter Kühlung (WEERMAN, JONGKEES, *R.* **25**, 241). Beim Kochen der Alkalisalze der acylierten Hydrozimthydroxamsäuren (Bd. IX, S. 512) (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 200). Aus Hydrozimtsäure-azid durch warmes Wasser (CURTIUS, JORDAN, *J. pr.* [2] **64**, 308). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (?) (C., JOR.). F: 137° (TH., P.), 138° (W., JON.), 138,5° (C., JOR.). In Benzol ziemlich löslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich, in heißem Wasser fast unlöslich (C., JOR.). — Liefert mit Salzsäure bei 180° β-Phenäthylamin (TH., P.).

N-β-Phenäthyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-[β-Phenäthyl]-allophansäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1/2-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Phenäthylharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (NEUBERT, *B.* **16**, 1825). — Nadeln (aus Wasser). F: 106°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

Schwefelsäure-[β-phenäthylmonothiocarbamidsäure]-anhydrid, Nasturtiinsäure $C_9H_{11}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(SH) \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Das Silbersalz entsteht durch Versetzen einer Lösung des im Samen von Nasturtium officinale (Brunnenkresse) oder Barbaraea praecox (Winterkresse) enthaltenen Glykosids Glykonasturtiin (Syst. No. 4776) mit $AgNO_3$ (GADAMER, *B.* **32**, 2339; *Ar.* **237**, 511, 519). — $Ag_2C_9H_9O_4NS_2 + 2H_2O$. Weißer Niederschlag. Verliert über Schwefelsäure 1 Mol.-Gew. H_2O und schmilzt dann bei 120° unter Zersetzung. Bei der Einw. von Natriumthiosulfat bildet sich β-Phenäthylsenföl.

β-Phenäthyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Abdampfen von salzsaurem β-Phenäthylamin mit KSCN (NEUBERT, *B.* **19**, 1822). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 135—136° (GADAMER, *B.* **32**, 2339), 137° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **50**, 559). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (N.).

N-Phenyl-N'-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Phenylsenföl (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2167). — F: 106°.

N.N'-Di-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von β-Phenäthylamin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff (NEUBERT, *B.* **19**, 1824). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in Alkalien und konz. Salzsäure.

N-Methyl-N-β-phenäthyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Kaliumcyanat und salzsaurem Methyl-β-phenäthylamin in Wasser auf dem Wasserbade (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 352). — Platten (aus Wasser). F: 141°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

N-Methyl-N'-phenyl-N-β-phenäthyl-harnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 . CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Methyl-β-phenäthylamin (J., G., *Am.* **42**, 352). — Rechtwinklige Platten (aus Alkohol). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Methyl-N'-phenyl-N-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-β-phenäthylamin und Phenylsenföl (J., G., *Am.* **42**, 352). — Prismen (aus Alkohol). F: 113—114°. Schwer löslich in Wasser.

N.N-Di-β-phenäthyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. einer konzentriert-wäßrigen Lösung von Kaliumcyanat auf eine siedende konz. Lösung von salzsaurem Di-β-phenäthylamin (SPICA, *G.* **9**, 568). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 108—109°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

N.N'-Di-β-phenäthyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{19}H_{22}ON_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-β-phenäthyl-thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NEUBERT, *B.* **19**, 1824). — Prismen. F: 73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser.

β-Phenäthylisothiocyanat, β-Phenäthylsenföl $C_9H_9NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}CS$. *V.* und *B.* In Nasturtium officinale (Brunnenkresse) findet sich das Glykosid Glykonasturtiin (Syst. No. 4776), das bei Behandlung des völlig zerkleinerten Krautes mit Wasser durch Einw. eines Enzyms unter Bildung von β-Phenäthylsenföl gespalten wird; β-Phenäthylsenföl ist deshalb im äther. Öl der Pflanze enthalten (GADAMER, *B.* **32**, 2339; *Ar.* **237**, 511). Wird in ähnlicher Weise aus Barbaraea praecox (Winterkresse) erhalten (G., *B.* **32**, 2339; *Ar.* **237**, 518). Entsteht aus nasturtiinsaurem Silber (S. 1099) durch Behandlung mit Natriumthiosulfat (G., *B.* **32**, 2340; *Ar.* **237**, 517). Entsteht bei Behandlung von Wasserrüben (Brassica rapa var. rapifera Metzger) mit Wasser durch Einw. eines Enzyms auf ein in der Rübe enthaltenes Glykosid und findet sich deshalb im äther. Öl der Rübe (KUNTZE, *Ar.* **245**, 660). Entsteht bei der Destillation der Wurzeln der Gartenreseda (Reseda odorata L.) mit Wasserdampf und findet sich deshalb im äther. Öl der Wurzeln (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **50**, 555). Man stellt aus β-Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff das β-phenäthyldithiocarbamidsaure β-Phenäthylamin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS_2H + C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ [Krystalle; F: 128—130°; löslich in heißem Wasser und Alkohol] dar und erwärmt seine wäßr. Lösung mit $HgCl_2$ (NEUBERT, *B.* **19**, 1824; B., W.). — Dickflüssiges Öl.

β-Phenäthyl-thionamidsäure $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2H$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine äther. Lösung von β-Phenäthylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2166). — Pulveriger Niederschlag. Sublimiert, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — β-Phenäthylaminsalz $C_8H_{11}N + C_8H_{11}O_2NS$. Prismen. Sublimiert, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser.

Benzolsulfonsäure-β-phenäthylamid, Benzolsulfonyl-β-phenäthylamin $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und β-Phenäthylamin in Benzol in Gegenwart wäßr. Kalilauge (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 348). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 68—69°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser.

p-Toluolsulfonsäure-β-phenäthylamid, p-Toluolsulfonyl-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und β-Phenäthylamin in Benzol in Gegenwart von wäßr. Kalilauge (J., G., *Am.* **42**, 349). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F. 65—66°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol.

Thionyl-β-phenäthylamin $C_8H_9ONS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}SO$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid auf 1 Mol.-Gew. β-Phenäthylamin in Benzol beim Erwärmen (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2166). — Gelbes aromatisch riechendes Öl. Kp_{25}: 170—173°.

x-Brom-β-phenäthylamin $C_8H_{10}NBr = C_8H_8Br\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben β-Phenäthylamin beim Behandeln von Hydrozimtsäure-amid (Bd. IX, S. 511) mit Brom und Alkali (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2740). — Flüssig. Kp: 252—254°. — $C_8H_{10}NBr + HCl$. Blättchen (aus Wasser). In Wasser schwerer löslich als salzsaures β-Phenäthylamin.

β-[4-Nitro-phenyl]-äthylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Benzal-β-phenäthylamin in H_2SO_4 mit KNO_3, verdünnt mit Wasser und entfernt Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1723). — Gelber Sirup. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Blättchen. F: 214°.

Dimethyl-[β-(4-nitro-phenyl)-äthyl]-amin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Dimethyl-β-phenäthylamin (S. 1097) in Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° oder aus 4-Nitro-1-[β-chlor-äthyl]-benzol (Bd. V, S. 359) und Dimethylamin (BARGER, *Soc.* **95**, 2195). — Läßt sich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Behandeln der siedenden Lösung in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit in Hordenin (Syst. No. 1855) überführen. — Oxalat $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus 95%igem Alkohol). F: 153—154°. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, leicht in verd. Alkohol.

Acetyl-[β-(4-nitro-phenyl)-äthylamin] $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von Acetyl-β-phenäthylamin (S. 1098) (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1722). Durch Acetylieren von β-[4-Nitro-phenyl]-äthylamin (B., W.). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 142°.

Benzoyl-[β-(4-nitro-phenyl)-äthylamin] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-β-phenäthylamin (S. 1098) und rauchender Salpetersäure unterhalb 5° (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1721). Aus β-[4-Nitro-phenyl]-äthylamin durch Benzoylieren (B., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu N-[β-(4-Amino-phenyl)-äthyl]-benzamid (Syst. No. 1779) reduziert.

6. ***3-Amino-1.2-dimethyl-benzol, 3-Amino-o-xylol, 2.3-Dimethyl-anilin, vic.-o-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dibrom-3-amino-o-xylol (S. 1102) mit Natriumamalgam (TÖHL, *B.* **18**, 2562). Beim Behandeln von vic.-Nitro-o-xylol (Bd. V, S. 367) mit Eisenfeile und Essigsäure (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2671).

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, NH_2]

Isolierung aus Handelsxylidin [gewonnen durch Nitrierung des Rohxylols (Bd. V, S. 360) und Reduktion des Gemisches der Nitroxylole]. Auf Zusatz von Eisessig in geringem Überschuß zum Xylidin krystallisiert das Acetat des 4-Amino-m-xylols aus. Aus der Mutterlauge wird durch konz. Salzsäure das 2-Amino-p-xylol als Hydrochlorid ausgeschieden. Nach dessen Abscheidung dampft man das Filtrat ein und erhält bei gelindem Erhitzen des Trockenrückstandes das Hydrochlorid des 2-Amino-m-xylols als krystallinisches Sublimat. Aus dem Rückstand werden die Basen abgeschieden, mit Wasserdampf destilliert und in die Formylverbindungen verwandelt; aus deren Gemisch krystallisiert beim Stehen diejenige des 3-Amino-o-xylols aus, während das Derivat des 4-Amino-o-xylols flüssig bleibt; man verseift die Formylverbindungen mit alkoh. Natronlauge (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 65). — Gehaltsbestimmung der Handelsxylidine: VAUBEL, *Fr.* **36**, 285.

Bleibt bei —15° flüssig; Kp: 221—222° (T.); Kp_{739}: 223° (korr.) (N., F.); Kp_{728}: 223,5° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). D^{15}: 0,991 (N., F.). — Liefert mit Chromsäuregemisch o-Xylochinon (Bd. VII, S. 655) (N., F.). Liefert bei der Nitrierung in konz. Schwefelsäure 4-, 5- und 6-Nitro-3-amino-o-xylol (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2242, 2246). Beim Erhitzen von salzsaurem vic.-o-Xylidin mit Methylalkohol auf 300—320° entsteht 3-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 1150) (N., F., *B.* **18**, 2680; vgl. F. MAYER, *B.* **20**, 972). — $C_8H_{11}N + HCl$. F: 254°; Kp_{760}: 258°; Kp_{728}: 256° (U.). — $C_8H_{11}N + HCl + H_2O$. Blätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 11,2 Tle. Salz (NOELTING, PICK, *B.* **21**, 3153). — $2C_8H_{11}N + H_2SO_4$. Blättrige Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,4 Tle. Salz (N., P.). — $C_8H_{11}N + HNO_3$. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 6,6 Tle. Salz (N., P.). — Verbindung von vic.-o-Xylidin mit symm. Trinitrobenzol $C_{14}H_{14}O_6N_4 = C_8H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 125° bis 128° (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77).

Methyl-vic.-o-xylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei 15-stdg. Kochen des Essigsäure-[methyl-vic.-o-xylidids] (S. 1102) mit Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + $1^1/_2$ Tle. Wasser) (MENTON, *A.* **263**, 321). — Öl. Kp: 222—223°. — $C_9H_{13}N + HCl$. Nadeln. — $C_9H_{13}N + H_2SO_4$. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°).

Dimethyl-vic.-o-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt salzsaures vic.-o-Xylidin mit Methylalkohol 10 Stdn. auf 180—190° und kocht das erhaltene rohe Methyl-vic.-o-xylidin 2—3 Stdn. mit CH_3I; man destilliert das Produkt im Dampfstrome; hierbei geht Dimethyl-vic.-o-xylidin über, während im Rückstand Trimethyl-[2.3-dimethyl-phenyl]-ammoniumjodid bleibt (MENTON, *A.* **263**, 328). — Öl. Kp: 199—200°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

Trimethyl-[2.3-dimethyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{18}NI = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* s. im Artikel Dimethyl-vic.-o-xylidin. — Krystalle (aus Wasser); zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in Dimethyl-vic.-o-xylidin und CH_3I; leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in Natronlauge (MENTON, *A.* **263**, 329).

Äthyl-vic.-o-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 15-stdg. Kochen des Essigsäure-[äthyl-vic.-o-xylidids] (S. 1102) mit Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + $1^1/_2$ Tle. Wasser) (MENTON, *A.* **263**, 325). — Erstarrt nicht bei —16°. Kp: 227—228°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Krystallinisch. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$.

Essigsäure-vic.-o-xylidid, Acet-vic.-o-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von vic.-o-Xylidin mit Eisessig (TÖHL, *B.* **18**, 2562; NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2671). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 131° (TÖHL), 132° (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 68), 134° (N., F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in

kaltem Benzol (N., F.). Durch Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure erhält man 4-, 5- und 6-Nitro-3-amino-o-xylol (N., BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2243).

Essigsäure-[methyl-vic.-o-xylidid], N-Methyl-[acet-vic.-o-xylidid] $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt trocknes Acet-vic.-o-xylidid mit 6—7 Tln. Xylol und etwas mehr als 1 At.-Gew. Natrium 2—3 Stdn. auf 140°, erwärmt das erkaltete Produkt mit 1 Mol.-Gew. CH_3I auf dem Wasserbade und schüttelt die Lösung mit warmer konz. Salzsäure (MENTON, *A.* **263**, 317). — Krystalle (aus Ligroin). F: 75°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit alkoh. Natron nicht verseift. — $2C_{11}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Gelb. F: 173°. — $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Essigsäure-[äthyl-vic.-o-xylidid], N-Äthyl-[acet-vic.-o-xylidid] $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog der des Essigsäure-[methyl-vic.-o-xylidids] (MENTON, *A.* **263**, 325). — Bleibt bei —18° flüssig. Kp: etwa 268°.

N.N'-Bis-[2.3-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2 \cdot CO$. *B.* Wurde durch Kochen von Guajacolcarbonat (Bd. VI, S. 776) mit 3 Tln. unreinem vic.-o-Xylidin (neben einer isomeren, bei 207—209° schmelzenden Verbindung) erhalten (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1103; vgl. MAZOUREWITSCH, *Bl.* [4] **35** [1924], 1185). — F: 240° bis 241°; löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Nitrobenzol, unlöslich in Wasser und Äther (C., Mo.).

2.3-Dimethyl-phenylsulfamidsäure $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Reduktion von 39 g vic.-Nitro-o-xylol (Bd. V, S. 367) mit 190 g hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von 37 g Na_3PO_4 und 1 l Wasser bei 65° (SEYEWETZ, BLOCH, *C. r.* **142**, 1054; *Bl.* [4] I, 324; S., Privatmitteilung). — $NaC_8H_{10}O_3NS$. Weiße Blättchen (aus absol. Alkohol).

4.5-Dibrom-3-amino-o-xylol, 5.6-Dibrom-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dibrom-3-nitro-o-xylol (Bd. V, S. 369) durch Erhitzen mit Eisen und Essigsäure (TÖHL, *B.* **16**, 2562). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, NH_2, Br, Br]

4.6-Dibrom-3-amino-o-xylol, 4.6-Dibrom-2.3-dimethyl-anilin, 4.6-Dibrom-vic.-o-xylidin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus vic.-o-Xylidin mit Brom in Eisessig (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 353). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 56°. — Gibt nach dem SANDMEYERschen Verfahren 3.4.6-Tribrom-o-xylol (Bd. V, S. 367).

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, NH_2, Br, Br]

6-Nitroso-3-methylamino-o-xylol $C_9H_{12}ON_2$ (Formel I) ist desmotrop mit o-Xylo-p-chinon-methylimid-oxim (Formel II), Bd. VII, S. 656.

I. $ON \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ II. $HON : C_6H_2(CH_3)(CH_3) : N \cdot CH_3$

6-Nitroso-3-äthylamino-o-xylol $C_{10}H_{14}ON_2$ (Formel I) ist desmotrop mit o-Xylo-p-chinon-äthylimid-oxim (Formel II), Bd. VII, S. 656.

I. $ON \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ II. $HON : C_6H_2(CH_3)(CH_3) : N \cdot C_2H_5$

4-Nitro-3-amino-o-xylol, 6-Nitro-2.3-dimethyl-anilin (von NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2246, o-Nitro-o-xylidin genannt) $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 6-Nitro-3-amino-o-xylol (S. 1103). — Ziegelrote, rautenförmige Tafeln (aus Alkohol). F: 118—119°; nur in sehr konz. Salzsäure löslich (N., B., TH., *B.* **34**, 2244).

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, NH_2, NO_2]

4-Nitro-3-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-3-amino-o-xylol durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (N., B., T., *B.* **34**, 2247). Eine weitere Bildung s. im Artikel 6-Nitro-3-amino-o-xylol (S. 1103). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

4-Nitro-3-benzamino-o-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Digerieren von 4-Nitro-3-amino-o-xylol in Benzol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (N., B., T., *B.* **34**, 2247). — Weiße Krystalle. F: 177—178°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

5-Nitro-3-amino-o-xylol, 5-Nitro-2.3-dimethyl-anilin (von NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2246, m-Nitro-o-xylidin genannt) $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. unten im Artikel 6-Nitro-3-amino-o-xylol. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°; unterscheidet sich vom 4-Nitro-3-amino-o-xylol durch größere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch stärkere Basizität (N., B., T., *B.* **34**, 2245).

CH_3 / CH_3 / O_2N / NH_2

5-Nitro-3-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-o-xylol durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (N., B., T., *B.* **34**, 2247). Eine weitere Bildung s. unten im Artikel 6-Nitro-3-amino-o-xylol. — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 230—231°.

5-Nitro-3-benzamino-o-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Digerieren von 5-Nitro-3-amino-o-xylol in Benzol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (N., B., T., *B.* **34**, 2247). — Weiß. F: 227—228°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

6-Nitro-3-amino-o-xylol, 4-Nitro-2.3-dimethyl-anilin (von NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2246, p-Nitro-o-xylidin genannt) $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4-Nitro-3-amino-o-xylol (S. 1102) und 5-Nitro-3-amino-o-xylol (s. o.) sowohl bei der Nitrierung des vic.-o-Xylidinsulfats in Salpeterschwefelsäure bei —10°, wie als Acetverbindung bei der Nitrierung des Acet-vic.-o-xylidids mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 0°; man verseift die Acetverbindungen durch Kochen mit verd. Salzsäure (N., B., T., *B.* **34**, 2245). — Braungelbe Prismen (aus Alkohol). F: 114°.

CH_3 / O_2N / CH_3 / NH_2

6-Nitro-3-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-o-xylol durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (N., B., T., *B.* **34**, 2247). Eine weitere Bildung s. im Artikel 6-Nitro-3-amino-o-xylol. — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°.

6-Nitro-3-benzamino-o-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Digerieren von 6-Nitro-3-amino-o-xylol in Benzol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (N., B., T., *B.* **34**, 2247). — Gelbliche Krystalle. F: 208—209°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

7. ***4-Amino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Amino-o-xylol, 3.4-Dimethyl-anilin, asymm. o-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von asymm. Nitro-o-xylol (Bd. V, S. 368) mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, *B.* **17**, 160). Beim Erhitzen von salzsaurem m-Toluidin mit Methylalkohol im Druckrohr auf 250° (LIMPACH, *B.* **21**, 646). Beim Erhitzen von asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) mit Bromzinkammoniak und NH_4Br im Druckrohr auf 300—310° (MÜLLER, *B.* **20**, 1040). Durch 12-stdg. Erwärmen von 50 g o-Xylol mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin und 11—12 g $AlCl_3$ (GRAEBE, *B.* **24**, 1779). — Rautenförmige Tafeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 47—48° (L.), 48—49° (G.), 49° (JAC.), 51° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2248). Kp: 226° (JAC.), 223° (L.); Kp_{728}: 224° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). $D^{17.5}$: 1,0755 (JAC.). Wenig löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in Petroläther (JAC.). — Liefert bei der Bromierung in Eisessig 3.5-Dibrom-4-amino-o-xylol (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 353). Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 3-, 5- und 6-Nitro-4-amino-o-xylol (N., BR., TH.). Wird durch Chlorkalk nicht gefärbt (JAC.). Die Lösungen der Salze färben Fichtenholz intensiv gelb (JAC.). Addiert SO_2 unter Bildung der Verbindung $2C_8H_{11}N + SO_2$ (s. u.) (BORNSTEIN, KLEEMANN, D. R. P. 56322; *Frdl.* **3**, 1001). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Methylalkohol im Druckrohr auf 300—320° entsteht Pseudocumidin (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2680). — $C_8H_{11}N + HCl$. F: 256°; Kp_{760}: 266°; Kp_{728}: 264° (U., *B.* **31**, 1699). — $C_8H_{11}N + HCl + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (JAC.). — $2C_8H_{11}N + SO_2$. Nadeln. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in die Komponenten (BORNSTEIN, KLEEMANN, D. R. P. 56322; *Frdl.* **3**, 1001). — $2C_8H_{11}N + H_2SO_4$. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 5,6 Tle. Salz (NOELTING, PICK, *B.* **21**, 3153). — $C_8H_{11}N + HNO_3$. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 4 Tle. Salz (N., P.).

CH_3 / CH_3 / NH_2

Dimethyl-asymm.-o-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g asymm. o-Xylidin in 40 ccm Toluol mit 14 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (BIELECKI, KOLENIEW, *C.* **1908** II, 877). Durch Destillieren des (nicht näher beschriebenen) Trimethyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyds (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 351). — Gelbliches Öl. Kp: 225—227° (B., K.), 232° (korr.) (E. F., W.).

Trimethyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{18}NI = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Durch 20-stdg. Kochen von 10 g asymm. o-Xylidin mit 25 g wasserfreier Soda, 250 ccm Wasser und 40 g CH_3I (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 350). — Prismen. Löslich bei 18° in 29—30 Tln. Wasser. Zerfällt gegen 240—242° (korr.) in tertiäre Base und CH_3I, die sich beim Abkühlen partiell wieder vereinigen.

Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-amin, 3.4.3'.4'-Tetramethyl-diphenylamin $C_{16}H_{19}N$ = $[(CH_3)_2C_6H_3]_2NH$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) mit Bromzinkammoniak und NH_4Br im Druckrohr bei 300—310° (MÜLLER, *B.* **20**, 1041). — Dickes Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 340—345°.

[Diphenyl-methylen]-asymm.-o-xylidin, Benzophenon-[3.4-dimethyl-anil] $C_{21}H_{19}N$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus asymm. o-Xylidin, Benzophenon und $ZnCl_2$ bei 160° (REDDELIEN, *B.* **42**, 4761). — Gelbe Platten (aus Alkohol + Äther). F: 122°. Kp_{32}: 245°.

Salicylal-asymm.-o-xylidin, Salicylaldehyd-[3.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und asymm. o-Xylidin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 1945). — Hellgelbe Nadeln. F: 76° (korr.). Löslich in organischen Flüssigkeiten; die Lösungen in Alkohol, Chloroform, Eisessig sind dunkler als die in Äther, Benzol, Petroläther. Wird am Sonnenlicht orange; im Dunkeln kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Die gelbe Form wird ferner bei 70° dunkler; bei Zimmertemperatur kehrt die gelbe Farbe zurück.

[2-Methoxy-benzal]-asymm.-o-xylidin $C_{16}H_{17}ON$=$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd und asymm. o-Xylidin in Alkohol (SE., SH., *Soc.* **95**, 1946). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 45° (korr.). Sehr leicht löslich. Die Lösung in Eisessig ist gelb.

Ameisensäure-asymm.-o-xylidid, Form-asymm.-o-xylidid $C_9H_{11}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CHO$. F: 52° (LIMPACH, *B.* **21**, 646).

Essigsäure-asymm.-o-xylidid, Acet-asymm.-o-xylidid $C_{10}H_{13}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des asymm. o-Xylidins mit Eisessig (JACOBSEN, *B.* **17**, 161). Durch Erwärmen des asymm. o-Xylidins mit Eisessig und Acetylchlorid (JAC.). — Prismen oder Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 96—98° (LIMPACH, *B.* **21**, 646), 99°; äußerst leicht löslich in Alkohol (JAC.). — Liefert bei der Chlorierung in Eisessig 3.5-Dichlor-4-acetamino-o-xylol (S. 1105) (CROSSLEY, *Soc.* **85**, 277). Bromiert man in Eisessig und verseift das Reaktionsprodukt mit Kalilauge, so entsteht 3.6-Dibrom-4-amino-o-xylol (S. 1105) (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 354).

Chloressigsäure-asymm.-o-xylidid, Chloracet-asymm.-o-xylidid $C_{10}H_{12}ONCl$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus asymm. o-Xylidin, Chloressigsäure und Phosphorpentoxyd (GROTHE, *Ar.* **238**, 589). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Zimtsäure-asymm.-o-xylidid $C_{17}H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus asymm. o-Xylidin in verd. Kalilauge und Cinnamoylchlorid (Bd. IX, S. 587) (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3** [1894], 82). — F: 175—176°.

N.N'-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2$ = $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Kochen von Guajacolcarbonat (Bd. VI, S. 776) mit 3 Tln. asymm. o-Xylidin (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1103). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 234—235°. Löslich in Chloroform, Benzol und Nitrobenzol, unlöslich in Äther.

N-[3.4-Dimethyl-phenyl]-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-[3.4-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoinsäure $C_{11}H_{14}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Chloressigsäure-asymm.-o-xylidid (s. o) mit Kaliumrhodanid, filtriert von dem sich ausscheidenden Rhodanessigsäure-asymm.-o-xylidid (bezw. labil. [3.4-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoin [?]) (s. u.) ab, konzentriert das Filtrat und erwärmt den Rückstand mit Wasser (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 153). — Farblose Krystalle. F: ca. 208° (Zers.). Unlöslich in Wasser.

Phenylsulfonessigsäure-asymm.-o-xylidid $C_{16}H_{17}O_3NS$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Chloressigsäure-asymm.-o-xylidid (s. o.) mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol 2—3 Stdn. am Rückflußkühler (GROTHE, *Ar.* **238**, 592, 595). — Nadeln. F: 141°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

p-Tolylsulfonessigsäure-asymm.-o-xylidid $C_{17}H_{19}O_3NS$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Chloressigsäure-asymm.-o-xylidid (s. o.) mit p-toluolsulfinsaurem Natrium in Alkohol 2—3 Stdn. am Rückflußkühler (G., *A.* **238**, 592, 596). — Nadeln. F: 153—154°. Unlöslich in Äther und Ligroin.

Rhodanessigsäure-asymm.-o-xylidid $C_{11}H_{12}ON_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ (ist nach WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 153, vielleicht als labiles [3.4-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoin $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N\langle{}^{C(:NH) \cdot S}_{CO——CH_2}$ (Syst. No. 4298) aufzufassen). *B.* Aus Chloressigsäure-asymm.-o-xylidid und KSCN (GROTHE, *Ar.* **238**, 611). — Blättchen. F: 102° (G.), 111° (WH., J., *Am.* **28**, 153). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (G.). — Beim Erhitzen

mit Thioessigsäure entsteht das stabile [3.4-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoin $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{S\text{---}CH_2}$ (Syst. No. 4298) (WH., J.).

Thiodiglykolsäure-di-asymm.-o-xylidid $C_{20}H_{24}O_2N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2]_2S$. *B.* Man trägt in die alkoh. Lösung von Chloressigsäure-asymm.-o-xylidid (S. 1104) eine alkoh. KSH-Lösung ein und erhitzt auf dem Wasserbad (GROTHE, *Ar.* **238**, 600, 602). — Nadeln. F: 194°. Löslich in warmem Eisessig und Essigester.

3.4-Dimethyl-phenylthionamidsäure $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2H$. Als asymm.-o-Xylidinsalz dieser Verbindung $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2H + (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ ist vielleicht die Verbindung $2C_8H_{11}N + SO_2$ (S. 1103) aufzufassen.

Benzolsulfonsäure-asymm.-o-xylidid $C_{14}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus asymm. o-Xylidin, $1^1/_2$ Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid und 4 Mol.-Gew. $12^0/_0$iger Kalilauge (KESSLER, Dissertation [Freiburg i. B. 1903], S. 29). — Säulen (aus $50^0/_0$igem Alkohol). F: 118° (K.; HINSBERG, K., *B.* **38**, 910).

Thionyl-asymm.-o-xylidin $C_8H_9ONS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:SO$. *B.* Man erhitzt 30 g trocknes salzsaures asymm. o-Xylidin mit 400 ccm Benzol und 30 g Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 235). — Erstarrt bei —9°. Kp_{20}: 131° (in CO_2-Atmosphäre).

Dibenzolsulfonyl-asymm.-o-xylidin $C_{20}H_{19}O_4NS_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Schütteln von asymm. o-Xylidin mit viel überschüssigem Benzolsulfochlorid in Kaliumcarbonatlösung (KESSLER, Dissertation [Freiburg i. B. 1903], S. 29; HINSBERG, K., *B.* **38**, 910). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (K.; H., K.).

5-Chlor-4-amino-o-xylol, 3-Chlor-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des 5-Chlor-4-acetamino-o-xylols (s. u.) mit Salzsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 34). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 86°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, Cl, NH_2)

5-Chlor-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Chlor-3.4-dimethyl-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 323) mit Schwefelsäurehydrat (vgl. CLAUS, *J. pr.* [2] **45**, 386 Anm.) (CL., *J. pr.* [2] **46**, 33). — Prismen (aus Alkohol). F: 154° (CL., *J. pr.* [2] **46**, 33).

3.5-Dichlor-4-amino-o-xylol, 2.6-Dichlor-3.4-dimethyl-anilin (von CROSSLEY, *Soc.* **85**, 278, 3.5-Dichlor-4-o-xylidin genannt) $C_8H_9NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-4-acetamino-o-xylol (s. u.) durch Kochen mit konz. Salzsäure (CR., *Soc.* **85**, 278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 44,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Petroläther. — Liefert, diazotiert und mit HBr und CuBr behandelt, 3.5-Dichlor-4-brom-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 365).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, Cl, Cl, NH_2)

3.5-Dichlor-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{11}ONCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorieren von Acet-asymm.-o-xylidid (S. 1104) in Eisessig (CR., *Soc.* **85**, 277). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: ca. 185°.

3.5-Dibrom-4-amino-o-xylol, 2.6-Dibrom-3.4-dimethyl-anilin (von JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 353, 3.5-Dibrom-1.2.4-xylidin genannt) $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus asymm. o-Xylidin mit Brom in Eisessig (J., BL., *R.* **25**, 353). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 63°. — Gibt nach dem SANDMEYERschen Verfahren 3.4.5-Tribrom-o-xylol (Bd. V, S. 367).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, Br, Br, NH_2)

3.6-Dibrom-4-amino-o-xylol, 2.5-Dibrom-3.4-dimethyl-anilin (von JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 354, 3.6-Dibrom-1.2.4-xylidin genannt) $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man bromiert Acet-asymm.-o-xylidid (S. 1104) in Eisessig und verseift das Reaktionsprodukt mit Kalilauge (J., BL., *R.* **25**, 354). — F: 65°. — Gibt nach dem SANDMEYERschen Verfahren 3.4.6-Tribrom-o-xylol (Bd. V, S. 367).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, Br, Br, NH_2)

3-Nitro-4-amino-o-xylol, 2-Nitro-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 5-Nitro-4-amino-o-xylol, S. 1106. — Scharlachrote Prismen (aus Alkohol). F: 65—66°; flüchtig mit Wasserdämpfen; stärker basisch als 5-Nitro-4-amino-o-xylol (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2249).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, NO_2, NH_2)

3-Nitro-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 115—116° (N., B., TH., *B.* **34**, 2251).

3-Nitro-4-benzamino-o-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-o-xylol mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid während einiger Minuten auf ca. 150° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2251). — Weiße Nädelchen. F: 199—200°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

5-Nitro-4-amino-o-xylol, 6-Nitro-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 3-Nitro-4-amino-o-xylol (S. 1105) und 6-Nitro-4-amino-o-xylol (s. u.) durch Nitrieren von asymm. o-Xylidin mit Salpeterschwefelsäure bei —15°; man gießt in Eiswasser, wodurch sich 5-Nitro-4-amino-o-xylol abscheidet; durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak werden weitere Mengen von 5-Nitro-4-amino-o-xylol gefällt; destilliert man das mit Ammoniak übersättigte Filtrat mit Wasserdampf, so gehen 3-Nitro-4-amino-o-xylol und ein Teil des 6-Nitro-4-amino-o-xylols über; die Trennung von 3-Nitro-4-amino-o-xylol und 6-Nitro-4-amino-o-xylol läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf aus salzsaurer Lösung bewirken, wobei nur 3-Nitro-4-amino-o-xylol übergeht (N., B., TH., *B.* **34**, 2248). Aus 4.5-Dinitro-o-xylol (Bd. V, S. 369) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° (N., TH., *B.* **35**, 631). Aus 5-Nitro-4-oxy-o-xylol (Bd. VI, S. 484) mit 22%/oigem Ammoniak in Gegenwart von NH_4Cl bei 140—150° (DIEPOLDER, *B.* **42**, 2917). — Sechsseitige braunrote Prismen (aus Alkohol). Pleochroismus gelb und braunrot (D.). F: 139° bis 140° (N., B., TH.), 140° (D.). Ziemlich leicht löslich in organischen Mitteln, außer Ligroin; 100 Teile Äther lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 2,5 Teile (D.). Nur schwach basisch (N., B., TH.). — Beim Ersatz der NH_2-Gruppe durch H mittels der Diazoreaktion entsteht asymm. Nitro-o-xylol (Bd. V, S. 368) (D.).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, O_2N—, NH_2)

5-Nitro-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 107° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2251).

5-Nitro-4-benzamino-o-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-4-amino-o-xylol mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid während einiger Minuten auf ca. 150° (N., B., TH., *B.* **34**, 2251). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°.

6-Nitro-4-amino-o-xylol, 5-Nitro-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-o-xylol (Bd. V, S. 369) durch partielle Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid (N., TH., *B.* **35**, 632). Eine weitere Bildung siehe oben im Artikel 5-Nitro-4-amino-o-xylol. — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 74—75° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2250; N., TH.). Mit Wasserdämpfen weit schwerer flüchtig als 3-Nitro-4-amino-o-xylol (S. 1105) und 5-Nitro-4-amino-o-xylol (N., B., TH.).

(Formel: Benzolring mit CH_3, O_2N—, —CH_3, NH_2)

6-Nitro-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 209—210° (N., B., TH., *B.* **34**, 2251).

6-Nitro-4-benzamino-o-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-4-amino-o-xylol mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid während einiger Minuten auf ca. 150° (N., B., TH., *B.* **34**, 2251). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°.

8. ***1¹-Amino-1.2-dimethyl-benzol, ω-Amino-o-xylol, o-Tolubenzylamin, o-Xylylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des o-Tolyl-nitromethans (Bd. V, S. 368) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **37**, 536; *C.* **1905 II**, 817). Durch Reduktion von o-Tolunitril (Bd. IX, S. 466) mit Natrium und absol. Alkohol, neben Toluol (KRÖBER, *B.* **23**, 1026). Man erhitzt 1 Teil N-o-Tolubenzyl-phthalimid $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 3210) — erhalten aus ω-Brom-o-xylol (Bd. V, S. 365) und Phthalimidkalium bei 200° — mit 3—4 Teilen roher Salzsäure im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 200° (STRASSMANN, *B.* **21**, 577). Entsteht in sehr geringer Menge neben einer schwächeren Base C_8H_9N(?) beim Behandeln einer Lösung von 6 g Phthalimid (Syst. No. 3207) in 150 g Isoamylalkohol mit 12 g Natrium; man trennt die beiden Basen durch Behandeln ihrer äther. Lösung mit CO_2, wobei nur o-Tolubenzylamin gefällt wird; aus dem Niederschlag macht man die Base mit Natronlauge frei (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **21**, 1890). — Öl. Krystallisiert bei —20° in Nadeln und schmilzt unterhalb 0° (Ko.). Kp: 199,5° (korr.) (KRÖBER); Kp_{745}: 205,5—206° (Ko.); Kp_{718}: 201°; Kp_{105}: 125° (B., M.). D_0^0: 0,9921; D_0^{18}: 0,9776; D_0^{19}: 0,9768; n_D^{19}: 1,5435 (Ko.). Zieht begierig Wasser und CO_2 an (STR.). — **Hydrochlorid.** Blättchen oder flache Nadeln (aus Wasser). F: 219—220° (Ko.). — **Hydrobromid.** F: ca. 209° (Ko.). — **Sulfat.** F: 176—179°; leicht löslich in Wasser (Ko.). — **Nitrat.** F: 130°; leicht löslich in Wasser (Ko.). — **Oxalat.** F: 94—98° (Ko.). — **Pikrat** $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich zwischen 205° und 220° unter Schwarzfärbung, ohne zu schmelzen (B., M.). F: 214—215,5°; leicht löslich in Alkohol, schwer in

heißem Wasser, unlöslich in Benzol (Ko.). — Chloroaurat. F: ca. 180°; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (Ko.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (Str.), goldgelbe Blättchen; F: 220—223° (Zers.) (Ko.).

Acetyl-o-tolubenzylamin $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 4 g salzsaures o-Tolubenzylamin mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler (Strassmann, *B.* **21**, 578). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69°.

Benzoyl-o-tolubenzylamin $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt o-Tolubenzylamin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (Kröber, *B.* **23**, 1027). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°.

Phthalsäure-mono-o-tolubenzylamid, N-o-Tolubenzyl-phthalamidsäure $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von N-o-Tolubenzyl-phthalimid $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 3210) mit Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure (Strassmann, *B.* **21**, 577). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. — $AgC_{16}H_{14}O_3N$.

o-Tolubenzyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man dampft 1 g schwefelsaures o-Tolubenzylamin in Wasser mit 0,4 g Kaliumcyanat zur Trockne (Str., *B.* **21**, 578). — Moosähnlich verästelte Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°.

o-Tolubenzyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man dampft die wäßr. Lösung der äquivalenten Mengen von salzsaurem o-Tolubenzylamin und Kaliumrhodanid zur Trockne und erhitzt den Rückstand einige Zeit im Luftbad auf 140° (Str., *B.* **21**, 578). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 167°. Schwer löslich in heißem Wasser.

N.N'-Di-o-tolubenzyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 2 g o-Tolubenzylamin in absol. Alkohol mit 1,59 g CS_2 am Rückflußkühler (Kröber, *B.* **23**, 1027). — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). F: 186—187°.

Thionyl-o-tolubenzylamin $C_8H_9ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N:SO$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. o-Tolubenzylamin, gelöst in Benzol, mit 1 Mol.-Gew. $SOCl_2$ (Michaelis, Linow, *B.* **26**, 2165). — Aromatisch riechendes, unbeständiges Öl. — Beim Erhitzen auf 140° entsteht o-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 295).

2¹-Chlor-1¹-amino-o-xylol, 2-Chlormethyl-benzylamin $C_8H_{10}NCl = CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt gleiche Gewichtsteile o-Xylylendichlorid (Bd. V, S. 364) und Phthalimidkalium auf 200°, kocht mit Wasser aus, extrahiert den Rückstand mit lauwarmem Alkohol, worin das gleichzeitig entstandene o-Xylylendiphthalimid nahezu unlöslich ist; das aus der Lösung ausgeschiedene N-[2-Chlormethyl-benzyl]-phthalimid $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2Cl$ (Syst. No. 3210) erhitzt man mit Salzsäure auf 200° (Strassmann, *B.* **21**, 581). — $C_8H_{10}NCl + HCl$.

Triäthyl-[2-brommethyl-benzyl]-ammoniumbromid $C_{14}H_{23}NBr_2 = CH_2Br\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3Br$. *B.* Beim Erwärmen von o-Xylylendibromid (Bd. V, S. 366) mit Triäthylamin in Alkohol bis zur Lösung des Bromids (Partheil, Schumacher, *B.* **31**, 593). — Goldsalz. F: 115—116°.

9. ***2-Amino-1,3-dimethyl-benzol, 2-Amino-m-xylol, 2,6-Dimethyl-anilin, vic.-m-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* vic.-m-Xylidin entsteht bei der Reduktion von vic.-Nitro-m-xylol (Bd. V, S. 378) (Grevingk, *B.* **17**, 2430); es findet sich — bis zu 2% (Noyes, *Am.* **20**, 791), 2,7% (Hodgkinson, Limpach, *Soc.* **77**, 67) — in dem durch Nitrierung des Rohxylols (Bd. V, S. 360) und Reduktion des Gemisches der Nitrierungsprodukte gewonnenen Rohxylidin des Handels. vic.-m-Xylidin entsteht auch bei der Destillation von 4-Amino-3.5-dimethylbenzoesäure (Syst. No. 1905) mit Kalk (Schmitz, *A.* **193**, 179).

[Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, CH_3]

Isolierung aus Handelsxylidin [gewonnen durch Nitrierung von Rohxylol (Bd. V, S. 360) und Reduktion des Gemisches der Nitroxylole] (vgl. auch den Artikel vic.-o-Xylidin, S. 1101). Man versetzt das Handelsxylidin mit Eisessig, worauf das Acetat des asymm. m-Xylidins auskrystallisiert, scheidet aus der Mutterlauge mit konz. Salzsäure das Hydrochlorid des p-Xylidins aus, dampft nach dessen Entfernung das Filtrat ein, bis es halbfest wird, und erwärmt dann gelinde, wobei das Hydrochlorid des vic.-m-Xylidins sublimiert, oder man destilliert ca. 20% des Filtrats rasch ab und führt das erstarrte Destillat in die Formylverbindung über, die durch Kochen mit alkoh. Kali zersetzt wird (Ho., L., *Soc.* **77**, 66, 67). Man versetzt das Handelsxylidin mit Eisessig und kocht das nach Entfernung des Acetats des

asymm. m-Xylidins erhaltene Gemisch von Xylidinen 20 Stunden mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig, destilliert den Eisessig ab, fraktioniert und versetzt die bei 135—260° siedende Fraktion (der Rückstand besteht aus Acetylderivaten der isomeren Xylidine) mit Natronlauge; das abgeschiedene Öl fraktioniert man und acetyliert den bei 200—230° siedenden Anteil, der aus fast reinem vic.-m-Xylidin besteht, mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid, reinigt das Acetylderivat durch 2-stdg. Kochen mit 3 Teilen konz. Salzsäure, wodurch die isomeren Acetylxylidine verseift werden, während das Acetylderivat des vic.-m-Xylidins sich nach Zusatz von Wasser beim Erkalten ausscheidet (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 639; vgl. NOELTING, PICK, *B.* **21**, 3150, 3152); man verseift es durch Kochen mit der 6—7-fachen Menge 70%iger Schwefelsäure (JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 666 Anm.). Ein an vic.-m-Xylidin reiches Produkt erhält man auch, wenn man das nach Abscheidung des asymm.-m-Xylidinacetats restierende Basengemisch mit verd. Schwefelsäure versetzt, die auskrystallisierten Sulfate beseitigt und aus dem Filtrat mit Alkalilauge die Basen wieder frei macht (NOYES, *Am.* **20**, 791; BUSCH, *B.* **32**, 1008). Aus dem erhaltenen Basengemisch kann man durch Kochen mit 50%iger Ameisensäure leicht die Formylverbindung des vic.-m-Xylidins darstellen; man verseift sie durch Kochen mit alkoh. Kali (BUSCH).

Flüssigkeit. Kp: 216° (korr.) (SCH., *A.* **193**, 179); Kp_{735}: 211—212° (korr.) (BUSCH, *B.* **32**, 1009), 216° (korr.) (Ho., L., *Soc.* **77**, 67); Kp_{739}: 214° (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2676). D^{15}: 0,980 (Ho., L.). — Liefert bei der Oxydation m-Xylochinon (Bd. VII, S. 657) (NOE., FO., *B.* **18**, 2676). Wird durch Bromierung in konz. Salzsäure und Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1974) oder durch Einw. von Brom in Eisessig (NOE., BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2261) in 5-Brom-2-amino-m-xylol übergeführt. Bei der Nitrierung in 10 Teilen Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 5° wird 4-Nitro-2-amino-m-xylol gebildet (NOE., STÖCKLIN, *B.* **24**, 568). Beim Erwärmen von vic.-m-Xylidin mit Methyljodid auf dem Wasserbade entsteht Methyl-vic.-m-xylidin (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 643). Bei 5-stdg. Erhitzen von vic.-m-Xylidin mit überschüssigem Methyljodid und konz. Natronlauge im Druckrohr auf 130° (FR., BR., *M.* **19**, 644) oder bei 20-stdg. Kochen von vic.-m-Xylidin mit der 3-fachen Menge Methyljodid in Sodalösung (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 351) erhält man Dimethyl-vic.-m-xylidin. Beim Erhitzen des salzsauren vic.-m-Xylidins mit Methylalkohol auf 300—320° entsteht glatt Mesidin (S. 1160) (NOE., FO., *B.* **18**, 2681). Mit Pentamethylendibromid bei 100° entsteht N.N'-Bis-[2.6-dimethyl-phenyl]-pentamethylendiamin (S. 1110) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 858). Beim Erwärmen mit Formaldehyd und verd. Salzsäure wird 4.4'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) gebildet; analog entsteht mit 4-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von $ZnCl_2$ 4''-Nitro-4.4'-diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (FR., BRAND, *M.* **19**, 640, 641). vic.-m-Xylidin wird durch Kochen mit Eisessig viel schwerer acetyliert als die anderen Xylidine (NOE., PICK, *B.* **21**, 3152). Reagiert leicht mit Diazoverbindungen unter Bildung von Azoverbindungen; so gibt die verd. Lösung von salzsaurem vic.-m-Xylidin mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Natriumacetat 4'-Nitro-4-amino-3.5-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2174) (FR., BRAND, *M.* **19**, 641).

$C_8H_{11}N + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. 100 Teile Wasser lösen bei 18° 9,7 Teile Salz (NOE., PICK, *B.* **21**, 3151). — $2C_8H_{11}N + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; geht beim Eindampfen der Lösung unter Abgabe von Xylidin in das saure Sulfat über (NOE., P.). — $C_8H_{11}N + H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. 100 Teile Wasser lösen bei 18° über 60 Teile (NOE., P.). — $C_8H_{11}N + HNO_3$. Nadeln. 100 Teile Wasser lösen bei 18° 2,2 Teile (NOE., P.). — Verbindung von vic.-m-Xylidin mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{14}H_{14}O_6N_4 = C_8H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Nadeln. F: 118—120° (NOE., SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77).

Methyl-vic.-m-xylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von vic.-m-Xylidin mit CH_3I im Wasserbade (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 643). — Mit Wasserdampf flüchtiges Öl von Camphergeruch. Kp: 206—207°. Reagiert nicht mit Aldehyden und Diazoverbindungen. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Dimethyl-vic.-m-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid auf 220—230°, neben anderen Produkten (HOFMANN, *B.* **5**, 706, 712; vgl. E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 347). Bei 5-stdg. Erhitzen von vic.-m-Xylidin mit überschüssigem CH_3I und konz. Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 130° (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 644). Durch 20-stdg. Kochen von 10 g vic.-m-Xylidin mit 30 g CH_3I in Sodalösung (E. FI., W., *B.* **33**, 351). Aus vic.-m-Xylidin mit Dimethylsulfat bei 150°, neben Methyl-vic.-m-xylidin (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **39**, 4291). — Öl. Riecht campherartig (FR., BR.). Kp: 195—196° (FR., BR.), 195° (korr.) (E. FI., W.); Kp_{716}: 192,5° bis 192,8°; Kp_{11}: 76,8—77,2° (BA., RU.). $D_4^{22.6}$: 0,912 (BA., RU.). — Reagiert mit salpetriger Säure (BA., RU.). Vereinigt sich, selbst bei 6-stdg. Erhitzen auf 150°, nicht mit CH_3I (E. FI., W.; vgl. Ho., *B.* **5**, 713). Reagiert nicht mit Aldehyden und Diazoverbindungen (FR., BR.). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (FR., BR.).

Äthyl-vic.-m-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Diäthyl-vic.-m-xylidin beim Erhitzen von vic.-m-Xylidin mit Äthylbromid in Gegenwart von Natronlauge auf 180° (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 645). — Campherartig riechendes Öl. Kp: 217° bis 218°. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen.

Diäthyl-vic.-m-xylidin $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von vic.-m-Xylidin mit überschüssigem Äthylbromid in Gegenwart von Natronlauge auf 180°, neben Äthyl-vic.-m-xylidin (FR., BR., *M.* **19**, 645). — Campherartig riechendes Öl. Kp: 220° bis 221°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Pikryl-vic.-m-xylidin, 2'.4'.6'-Trinitro-2.6-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und vic.-m-Xylidin (BUSCH, PUNGS, *J. pr.* [2] **76**, 551). — Citronengelbe Blätter. F: 212°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

[2-Nitro-benzyl]-vic.-m-xylidin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von vic.-m-Xylidin mit 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol unter Zusatz von entwässerter Soda (BUSCH, *B.* **32**, 1010). — $C_{15}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Krystalle aus alkoh. Salzsäure, die von Wasser zerlegt werden.

Benzal-vic.-m-xylidin, Benzaldehyd-[2.6-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Aus vic.-m-Xylidin und Benzaldehyd (BUSCH, *B.* **32**, 1009). — Öl.

[3-Nitro-benzal]-vic.-m-xylidin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus vic.-m-Xylidin und 3-Nitro-benzaldehyd (BUSCH, *B.* **32**, 1010). — Würfelartige, gelbe Krystalle (aus wenig Alkohol). F: 105°.

N.N'-Bis-[2.6-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(:O):CH \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH \cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ s. Syst. No. 4620.

Ameisensäure-vic.-m-xylidid, Form-vic.-m-xylidid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von vic.-m-Xylidin mit 50%iger Ameisensäure (BUSCH, *B.* **32**, 1009). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165° bei langsamem, 176—177° bei raschem Erhitzen (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 67). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (B.).

Essigsäure-vic.-m-xylidid, Acet-vic.-m-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus vic.-m-Xylidin mit Essigsäureanhydrid (NOELTING, PICK, *B.* **21**, 3150). — Nadeln. F: 174° (GREVINGK, *B.* 17, 2431), 176° (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 639), 176,5° (NOELTING, FOREL, *B.* **16**, 2676), 177° (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 67). — Wird durch Permanganat zu 2-Acetamino-isophthalsäure (Syst. No. 1908) oxydiert (N., GACHOT, *B.* **39**, 74). Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure oder mit 25%iger Schwefelsäure nicht zerlegt, wohl aber durch Erhitzen mit 70—75%iger Schwefelsäure auf 200° (N., Fo., *B.* **21**, 3150, 3151).

Essigsäure-[methyl-vic.-m-xylidid], N-Methyl-[acet-vic.-m-xylidid] $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Acet-vic.-m-xylidid mit Natrium in Xylol und Versetzen des Produktes mit CH_3I (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 642). Aus Methyl-vic.-m-xylidin mit siedendem Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **39**, 4291). — Tafeln (F., BR.); Nadeln (aus Äther) (BA., RU.). F: 94—95° (F., BR.), 92—93° (BA., RU.). Mit Wasserdampf flüchtig (F., BR.). Leicht löslich in organischen Solvenzien (F., BR.); ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (BA., RU.). Wird weder durch kochende 80%ige Schwefelsäure noch durch konzentrierte alkoholische Kalilauge bei 220° verseift (F., BR.).

Benzoesäure-vic.-m-xylidid, Benz-vic.-m-xylidid $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus vic.-m-Xylidin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 303 Anm.). — Nadeln (aus verd. Alkohol, Benzol oder Ligroin). F: 164° (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 639), 168—168,5° (BA., RI.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther und Chloroform, schwer in kaltem Benzol (BA., RI.), sehr wenig in Ligroin (F., BR.).

Benzoesäure-[methyl-vic.-m-xylidid], N-Methyl-[benz-vic.-m-xylidid] $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 127° (FRIEDLÄNDER, BRAND, *M.* **19**, 643).

N-Phenyl-N'-[2.6-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-phenylsenföl (s. u.) und Anilin (BUSCH, *B.* **32**, 1011). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig.

N.N'-Bis-[2.6-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CS$. *B.* Durch 30-stdg. Kochen von vic.-m-Xylidin mit CS_2 und Alkohol (BUSCH, *B.* **32**, 1011). — Prismen (aus viel Alkohol). F: 231°. Schwer löslich in Alkohol.

2.6-Dimethyl-phenylisothiocyanat, 2.6-Dimethyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CS$. *B.* Durch Erwärmen von N.N'-Bis-[2.6-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff

mit Phosphorsäure (BUSCH, *B.* **32**, 1011). — Blättrige Krystallmasse, die bei Handwärme schmilzt.

α.ε-Di-[vic.-m-xylidino]-pentan, N.N'-Bis-[2.6-dimethyl-phenyl]-pentamethylendiamin $C_{21}H_{30}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von vic.-m-Xylidin mit Pentamethylendibromid auf 100° (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 858). — Blättchen (aus Alkohol). F: 228°.

N-Nitroso-[acet-vic.-m-xylidid] $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in Acet-vic.-*m*-xylidid in Eisessig (JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 666). — Gelbe 4- und 6-seitige Platten (aus Petroläther) von safranähnlichem Geruch. F: 62—63°. — Spaltet sich beim Kochen mit Benzol in 7-Methyl-indazol (Syst. No. 3474) und Essigsäure.

4-Brom-2-amino-m-xylol, 3-Brom-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-2-nitro-m-xylol (Bd. V, S. 379) in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2261). — Weiße Nadeln. F: 21,5°. Kp_{15}: 146—147°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[Formel: CH_3, NH_2, CH_3, Br]

4-Brom-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 4-Brom-2-amino-m-xylol (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2261). Neben 5-Brom-2-acetamino-m-xylol durch Bromieren des Acet-vic.-m-xylidids in eisessigsaurer Lösung (N., B., TH., *B.* **34**, 2262). Aus dem 4-Nitro-2-acetamino-m-xylol durch folgeweise Reduktion, Diazotierung und Zersetzung mit Kupferbromür (N., B., TH., *B.* **34**, 2259). — Weiße Nadeln. F: 136°.

5-Brom-2-amino-m-xylol, 4-Brom-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von vic.-m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. Brom in konz. Salzsäure und Erwärmen der Flüssigkeit (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1974). Durch Bromieren von vic.-m-Xylidin in Eisessig bei +10° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2259, 2261). — Prismen (aus Ligroin), Nadeln (aus Alkohol). F: 49—50° (E. F., W.), 50—51° (N., B., TH.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (N., B., TH.).

[Formel: CH_3, NH_2, Br, CH_3]

5-Brom-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-amino-m-xylol mit Essigsäureanhydrid (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1974). — Prismen (aus Alkohol). F: 193—194° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2262), 197° (korr.) (E. F., W.).

4.5-Dibrom-2-amino-m-xylol, 3.4-Dibrom-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-2-amino-m-xylol mit Brom in bromwasserstoffsaurer Lösung im Wasserbade (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 361). — F: 51°.

[Formel: CH_3, NH_2, Br, CH_3, Br]

4.6-Dibrom-2-amino-m-xylol, 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des 4.6-Dibrom-2-nitro-m-xylols (Bd. V, S. 379) mit Eisenfeile und Eisessig beim Erhitzen (AUWERS, TRAUN, *B.* **32**, 3313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (AU., T.), 120° (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 356). Mäßig löslich in Eisessig, Ligroin und kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Äther und heißem Alkohol (AU., T.). Bildet mit wäßr. Säuren keine Salze (AU., T.). — Läßt sich durch Diazotierung in Bromwasserstoffsäure und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit siedender bromwasserstoffsaurer CuBr-Lösung in 2.4.6-Tribrom-m-xylol überführen (J., B.).

[Formel: CH_3, Br, NH_2, CH_3, Br]

4.5.6-Tribrom-2-amino-m-xylol, 3.4.5-Tribrom-2.6-dimethyl-anilin, eso-Tribrom-vic.-m-xylidin $C_8H_8NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-amino-m-xylol mit Brom in Eisessig (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 358). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 197°.

[Formel: CH_3, Br, NH_2, Br, CH_3, Br]

4-Nitro-2-amino-m-xylol, 3-Nitro-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren einer Lösung von vic.-m-Xylidin in 10 Tln. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 5° (NOELTING, STÖCKLIN, *B.* **24**, 568). — Schwefelgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81—82°.

[Formel: CH_3, NH_2, CH_3, NO_2]

4-Nitro-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von Acet-vic.-m-xylidid mit ca. 97—98%iger Salpetersäure unter 0° (NOELTING, STÖCKLIN, *B.* **24**, 568) oder mit rauchender Salpetersäure bei —15° (NOELTING, BRAUN,

THESMAR, *B.* **34**, 2259). — Schwach gelbliche Nadeln. F: 167—168° (N., B., TH.), 170° (N., ST.). — Liefert bei der Verseifung 4-Nitro-2-amino-m-xylol (N., ST.).

4.6-Dinitro-2-amino-m-xylol, 3.5-Dinitro-2.6-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetylderivat entsteht beim Behandeln einer Lösung von 1 Tl. Acet-vic.-m-xylidid in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit 2 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure (NOELTING, STÖCKLIN, *B.* **24**, 568) oder einer Lösung von 8 Tln. Acet-vic.-m-xylidid in 80 Tln. konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch von 10 Tln. 65%iger Salpetersäure und 20 Tln. konz. Schwefelsäure bei 0° (N., THESMAR, *B.* **35**, 629); man verseift mit siedender konzentrierter Salzsäure (N., TH.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 177° (N., ST.), 174—175° (N., TH.). — Liefert bei der Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid 6-Nitro-2.4-diamino-m-xylol (Syst. No. 1779) (N., TH.).

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 und CH_3 rechts, O_2N links, NO_2 unten)

4.6-Dinitro-2-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226° (NOELTING, STÖCKLIN, *B.* **24**, 568), 228—229° (Zers.) (N., THESMAR, *B.* **35**, 629). Leicht löslich in warmem Alkohol (N., TH.).

10. ***4-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Amino-m-xylol, 2.4-Dimethyl-anilin, asymm. m-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2-methyl-hepten-(2)-on-(6) (Bd. I, S. 743) mit Semicarbazidsulfat oder Hydrazinsulfat und verd. Schwefelsäure, neben zwei isomeren Basen $C_8H_{14}N_2$ (Bd. I, S. 743) (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 96, 99, 101, 102). Aus salzsaurem o- oder p-Toluidin durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol unter Druck auf 300°, neben Mesidin (HOFMANN, *B.* **9**, 1295; LIMPACH, *B.* **21**, 641). In geringer Menge beim Erwärmen von m-Xylol mit salzsaurem Hydroxylamin und $AlCl_3$ im Wasserbade (GRAEBE, *B.* **34**, 1780). Beim Reduzieren von asymm. Nitro-m-xylol (Bd. V, S. 378) mit Eisenfeile und Essigsäure (BEILSTEIN, DEUMELANDT, *A.* **144**, 274; GREVINGK, *B.* **17**, 2430) oder mit Zinn und Salzsäure (BEI., DEU.; TAWILDAROW, *Z.* **1870**, 418); findet sich daher — zu 40—50% oder noch größeren Mengen (LIMPACH, D. R. P. 39947; *Frdl.* **1**, 19; HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 66; Höchster Farbw., D. R. P. 87615; *Frdl.* **4**, 65) — in dem durch Nitrierung des Rohxylols (Bd. V, S. 360) und Reduktion des Gemisches der Nitrierungsprodukte gewonnenen Rohxylidin des Handels. Asymm. m-Xylidin entsteht ferner beim Erhitzen von asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) mit Bromzinkammoniak und NH_4Br auf 310—320°, neben 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenylamin (MÜLLER, *B.* **20**, 1041). Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—155° (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3751). Beim Erhitzen von 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) mit 5 Tln. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—180° (WITT, *Ch. I.* **10**, 13; vgl. auch NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 138). Beim Glühen von 2-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit Kalk (SCHMITZ, *A.* **193**, 177).

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, CH_3 rechts, NH_2 unten)

Isolierung aus Handelsxylidin [gewonnen durch Nitrierung von Rohxylol (Bd. V, S. 360) und Reduktion des Gemisches der Nitroxylole] (vgl. auch den Artikel vic.-o-Xylidin, S. 1101). Man mischt 4 Tle. käuflichen Xylidins mit 1 Tl. Eisessig und filtriert nach 24 Stdn. das auskrystallisierte Acetat des asymm. m-Xylidins ab (LIMPACH, D. R. P. 39947; *Frdl.* **1**, 19; vgl. HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 66). Zur Trennung des asymm. m-Xylidins von p-Xylidin im käuflichen Xylidin erwärmt man das Gemenge der Hydrochloride beider Basen in wäßr. Lösung mit Formaldehyd mehrere Stunden auf 70—100°, wodurch p-Xylidin in 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) übergeführt wird, während asymm. m-Xylidin unverändert bleibt und nach Übersättigen mit Alkali mit Wasserdampf abdestilliert werden kann (Höchster Farbw., D. R. P. 87615; *Frdl.* **4**, 66; vgl. BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* **29**, 83). Abscheidung des asymm. m-Xylidins aus dem Handelsxylidin durch Behandlung des Xylidingemisches mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt bei 80—100°, Eingießen des Produktes in Wasser und Erhitzen der abgeschiedenen, sehr schwer löslichen Sulfonsäure des asymm. m-Xylidins mit verd. Mineralsäuren auf höhere Temperatur: WITT, D. R. P. 34854; *Frdl.* **1**, 19; *Ch. I.* **10**, 13; NOELTING, WITT, FOREL, *B.* **18**, 2664.

Flüssig. Kp: 212° (HOFMANN, *B.* **9**, 1295), 215° (BEILSTEIN, DEUMELANDT, *A.* **144**, 274); Kp_{738}: 215,8—216° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699); $Kp_{761,5}$: 213,5—214,5° (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3749). D^{25}: 0,9184 (H., *B.* **9**, 1295); $D_4^{19,6}$: 0,9783 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{19,6}$: 1,55472; $n_D^{19,6}$: 1,56066; $n_\gamma^{19,6}$: 1,59018 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 1111,42 Cal., bei konstantem Druck: 1112,70 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **136**, 1038). Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; MATHEWS, *C.* **1909** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 115, 133. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 15°: $0,3\times 10^{-10}$ (berechnet aus dem durch Farbveränderung von Methylorange ermittelten Grade der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2130).

Asymm. m-Xylidin liefert bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in Bromwasserstoffsäure das Perbromid $C_8H_{11}N + HBr + Br_2$ (S. 1114), das beim Lösen in Eisessig in 5-Brom-4-amino-m-xylol übergeht (FRIES, *B.* **37**, 2344; *A.* **346**, 169; vgl. E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1971). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf asymm. m-Xylidin (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2256) oder dessen Sulfat (FR., *A.* **346**, 167) in Eisessig entsteht ausschließlich 5-Brom-4-amino-m-xylol. Mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig wird das Perbromid des 5-Brom-4-amino-m-xylols $(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH_2 + HBr + Br_2$ gebildet (FR., *A.* **346**, 171). 5-Brom-4-amino-m-xylol entsteht auch beim Bromieren von asymm. m-Xylidin mit nascierendem Brom (in verd. Schwefelsäure mit KBr + $KBrO_3$) (VAUBEL, *J. pr.* [2] **52**, 552). Die Bromierung von asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. Brom in konz. Schwefelsäure führt hauptsächlich zu 6-Brom-4-amino-m-xylol (FR., *A.* **346**, 167). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorjod auf die salzsaure Lösung des asymm. m-Xylidins entsteht 5-Jod-4-amino-m-xylol; bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Chlorjod erhält man daneben 2.2'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl (Syst. No. 1787) (KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2799, 2800). Trägt man in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin und 1 Mol.-Gew. seines salzsauren Salzes eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit ein und erwärmt die entstandene Diazoaminoverbindung mit 1 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin unter Zusatz einer geringen Menge seines salzsauren Salzes einige Stunden auf ca. 50°, so erhält man 2'-Amino-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzol (Syst. No. 2174) (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2682). Durch Behandlung von asymm. m-Xylidin mit Amylnitrit erhält man m-Xylol (STAEDEL, HÖLZ, *B.* **18**, 2920). Beim Nitrieren von asymm. m-Xylidin in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 0° entsteht 6-Nitro-4-amino-m-xylol (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 265) und daneben in geringer Menge 2-Nitro-4-amino-m-xylol (GREVINGK, *B.* **17**, 2428). Beim Verschmelzen von asymm. m-Xylidin mit 2 At.-Gew. Schwefel bei 185—195° entstehen Dehydrothioxylidin (Formel I) (Syst. No. 4345) und Isodehydrothioxylidin (Formel II) (Syst. No. 4345) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **22**,

I. CH_3, $CH_3\cdot$, N, S, >C—, CH_3, $\cdot NH_2$ II. CH_3, $CH_3\cdot$, N, S, >C—, NH_2, CH_3

582; SCH., TICHOMIROW, *J. pr.* [2] **85**, 150; AN., SCH., *B.* **58** [1925], 64; vgl. DAHL & Co., D. R. P. 56651; *Frdl.* **3**, 748). Asymm. m-Xylidin liefert beim Sättigen mit SO_2 die Verbindung $2C_8H_{11}N + SO_2$ (S. 1114) (BORNSTEIN, KLEEMANN, D. R. P. 56322; *Frdl.* **3**, 1001) Erhitzt man mit SO_2 gesättigtes asymm. m-Xylidin 5 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 170—180°, so erfolgt unter Abscheidung von Schwefel Bildung von 2.4-dimethyl-phenyl-sulfamidsaurem asymm. m-Xylidin (S. 1124) (JUNGHAHN, *B.* **31**, 1234). Asymm. m-Xylidin liefert beim Erhitzen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140—150° (JACOBSEN, LEDDERBOGE, *B.* **16**, 194; vgl. DEUMELANDT, *Z.* **1866**, 22; NOELTING, KOHN, *B.* **18**, 138), beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt im Kältegemisch (ZINCKE, *A.* **339**, 215 Anm.) oder bei 1-stdg. Erhitzen des sauren Sulfats mit konz. Schwefelsäure auf 190° (JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 57) 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923). Bei 6-stdg. Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. 100%iger Schwefelsäure auf 185—190° (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46), beim Erhitzen des sauren Sulfats unter vermindertem Druck auf 210—230° (JU., *Ch. I.* **26**, 57; *B.* **35**, 3749), des neutralen Sulfats für sich unter vermindertem Druck auf 180—200° oder mit 4 Tln. asymm. m-Xylidin bei gewöhnlichem Druck auf 210—222° (JU., *B.* **35**, 3750) erhält man 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf die Lösung von asymm. m-Xylidin in Chloroform unter Kühlung entsteht 2.4-Dimethyl-phenylsulfamidsäure (TRAUBE, *B.* **23**, 1657; JUNGHAHN, *B.* **31**, 1235). Beim Eintropfen von asymm. m-Xylidin in heiße Chlorsulfonsäure erhält men 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) und 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (JU., *B.* **35**, 3749). Asymm. m-Xylidin liefert bei längerem Kochen mit PCl_5 Phosphorsäure-chlorid-tetra-asymm.-m-xylidid (S. 1125) (LEMOULT, *C. r.* **138**, 815; *Bl.* [3] **35**, 57). Bei der Einw. von $POCl_3$ entsteht Phosphorsäure-tri-asymm.-m-xylidid (MICHAELIS, *A.* **326**, 252). Mit Arsensäure bei 195—200° wird 2-Amino-3.5-dimethyl-phenyl-arsinsäure $(CH_3)_2C_6H_2(NH_2)\cdot AsO(OH)_2$ (Syst. No. 2325) gebildet (BENDA, *B.* **42**, 3622).

Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. Methylenjodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 284) oder mit 1 Mol.-Gew. Methylenchlorid im geschlossenen Rohr auf 160—170° (SE., COMPTON, *Soc.* **91**, 1929) entsteht Methylen-di-asymm.-m-xylidin (S. 1116); erhitzt man mit Methylenchlorid im geschlossenen Rohr auf 270—290°, so erhält man 2.4.5.7-Tetramethyl-acridin (Syst. No. 3088) (SE., Co., *Soc.* **91**, 1929). Beim Erhitzen von Äthylenbromid mit asymm. m-Xylidin und trockner Soda auf 140—150° entsteht N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamin, neben etwas 1.4-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-piperazin (Syst. No. 3460) (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 254; SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1510). Erhitzt man salzsaures asymm. m-Xylidin mit etwas mehr

als 1 Mol.-Gew. Methylalkohol im Druckrohr auf 170—180°, so erhält man Methyl-asymm.-m-xylidin (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2930). Erhitzt man auf 250—300°, so bildet sich Mesidin (S. 1160) (EISENBERG, *B.* **15**, 1012; NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2681; LIMPACH, *B.* **21**, 641). Beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem asymm. m-Xylidin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol im Druckrohr auf 150° entsteht Dimethyl-asymm.-m-xylidin (VOM BAUR, STAEDEL, *B.* **16**, 32; vgl. STAEDEL, HÖLZ, *B.* **18**, 2919). Die wäßr. Lösung von salzsaurem asymm. m-Xylidin gibt mit Formaldehyd eine stark gelb gefärbte Lösung, aus der durch Soda eine amorphe Base (F: 62—65°) ausgefällt wird (E. ERDMANN, D. R. P. 122474; *C.* **1901** II, 447). Beim Erwärmen von asymm. m-Xylidin mit Acetaldehyd und Wasser auf 70° entsteht α.γ-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (S. 1123) (v. MILLER, PLÖCHL, MOZDZYNSKI, *B.* **29**, 1466; vgl. EIBNER, AMANN, *A.* **329**, 223). Mit Acetaldehyd in Gegenwart von Salzsäure wird β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyd $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ (S. 1116) in zwei Formen gebildet (v. MI., PL., MO., *B.* **29**, 1467; vgl. HESS, *B.* **52** [1919], 967). Zur Xylididbildung aus asymm. m-Xylidin mit Säuren vgl. BISCHOFF, *B.* **30**, 2477. Umsetzungsverhältnisse bei der Reaktion zwischen asymm. m-Xylidin mit bromierten Säureestern (Bildung von Xylidinosäureestern): BISCHOFF, *B.* **30**, 2476; **31**, 3026. Asymm. m-Xylidin liefert bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig (HOFMANN, *B.* **9**, 1295), beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° (HÜBNER, *A.* **206**, 319) sowie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, *A.* **258**, 330; **318**, 99) Acet-asymm.-m-xylidid; im letzteren Falle bildet sich als Nebenprodukt Diacetyl-asymm.-m-xylidin (WALLACH). Einfluß von Halogenwasserstoffsäuren auf die Geschwindigkeit der Acetylierung von asymm. m-Xylidin mit Essigsäure: N. MENSCHUTKIN, Ж. **36**, 291; *C.* **1906** I, 551; II, 325. Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin und Wasser erhält man N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-glycin (EHRLICH, *B.* **18**, 205; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 61711; *Frdl.* **3**, 277). Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Benzonitril und asymm. m-Xylidin entsteht N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-benzamidin (S. 1119) (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 127). Durch 4-stdg. Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit der berechneten Menge Urethan auf 200—210° entsteht N.N′-*Bis*-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 135). Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g Phenylurethan mit 8 g asymm. m-Xylidin auf 190—200° erhält man N-Phenyl-N′-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 143). Bei der Umsetzung von Kaliumcyanat mit essigsaurem asymm. m-Xylidin in wäßr. Lösung bildet sich [2.4-Dimethyl-phenyl]-harnstoff (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 276). Bromcyan reagiert mit der äquimolekularen Menge asymm. m-Xylidins bei Gegenwart von Alkalidicarbonatlösung unter Bildung von 2.4-Dimethyl-phenylcyanamid (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**, 166). Salzsaures asymm. m-Xylidin setzt sich mit Ammoniumrhodanid unter Bildung von [2.4-Dimethyl-phenyl]-thioharnstoff um (HECTOR, *B.* **23**, 368). Aus asymm. m-Xylidin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak erhält man [2.4-dimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsaures Ammonium (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 378). Durch Erwärmen von asymm. m-Xylidin mit Schwefelkohlenstoff (HOFMANN, *B.* **9**, 1296) oder durch Behandlung dieser Komponenten mit Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4374) erhält man N.N′-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff. Phenylsenföl liefert mit asymm. m-Xylidin N-Phenyl-N′-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff (DIXON, *Soc.* **67**, 558). Bei der Einw. von Brenztraubensäure auf asymm. m-Xylidin in Äther entstehen Brenztraubensäure-[2.4-dimethyl-anil] (S. 1123), α-[2.4-Dimethyl-phenylimino-]-γ-[2.4-dimethyl-phenylamino]-n-valeriansäure (S. 1124) und eine bei 212° schmelzende Verbindung (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 478; vgl. *C. r.* **146**, 1400).

Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf asymm. m-Xylidin in Gegenwart von Alkalilauge entsteht Benzolsulfonsäure-asymm.-m-xylidid (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1036; RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 377); mit überschüssigem Benzolsulfochlorid und Alkalilauge bildet sich daneben Dibenzolsulfonyl-asymm.-m-xylidin (SSOLONINA, Ж. **31**, 648, 650; *C.* **1899** II, 868).

Bei der Oxydation eines Gemisches von asymm. m-Xylidin und Anilin mit Arsensäure entsteht Rosanilin (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] **2**, 340). Durch Einw. von Bromcyan und Pyridin auf asymm. m-Xylidin in Äther entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des Glutacondialdehyd-bis-[2.4-dimethyl-anils] bezw. des 1-[2.4-Dimethyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dimethyl-anils] (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 125; **70**, 22, 53; ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 108). Das entsprechende chlorwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erwärmen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid mit asymm. m-Xylidin und Alkohol auf dem Wasserbade (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 325).

Beim Erhitzen von Xanthanwasserstoff (Syst. No. 4445) mit asymm. m-Xylidin entsteht Dithioallophansäure-asymm.-m-xylidid (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 172).

Asymm. m-Xylidin wird als Komponente für Azofarbstoffe verwendet, z. B. für die Herstellung von Brillantcochenille (*Schultz, Tab.* No. 81) und Ponceau 2R (*Schultz,*

Tab. No. 82); s. ferner *Schultz, Tab.* No. 76, 77, 78, 79, 80, 211. Verwendung von asymm. m-Xylidin zur Herstellung eines Safraninfarbstoffs: *Schultz, Tab.* No. 685.

Eine essigsaure Lösung von asymm. m-Xylidin erzeugt auf einem mit Chinon-chlorimid getränkten Papiere nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. einen rotbraunen Fleck (WITT, *Ch. I.* **10**, 13).

Additionelle Verbindungen des asymm. m-Xylidins. Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{14}H_{14}O_6N_4 = C_8H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Braunrote Nadeln. F: 96—98° (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) $C_{15}H_{16}O_6N_4 = C_8H_{11}N + C_7H_5O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 43—45° (N., So., *B.* **39**, 78). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 360) $C_{16}H_{18}O_6N_4 = C_8H_{11}N + C_8H_7O_6N_3$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 52° (SCHULTZ, *B.* **42**, 2635). — Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin (S. 677). Vgl. darüber KREMANN, *M.* **25**, 1319.

Salze des asymm. m-Xylidins mit anorganischen Säuren. $C_8H_{11}N + HCl$. Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *A.* **183**, 178; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 671). F: 235°; Kp_{728}: 253,1°; Kp_{760}: 255,1° (ULLMANN, *B.* **31**, 1699). In kaltem Wasser schwer löslich (SCHMITZ, *A.* **183**, 178). — $C_8H_{11}N + HCl + ^1/_2H_2O$. Tafeln (STAEDEL, HÖLZ, *B.* **18**, 2920). — $C_8H_{11}N + HCl + 3H_2O$. Nadeln oder Blättchen (BEILSTEIN, DEUMELANDT, *A.* **144**, 273). — $C_8H_{11}N + HBr$. Tafeln oder Säulen (ST., *B.* **18**, 28; **18**, 2919, 2920). Rhombisch (BERTRAM, *Z. Kr.* **8**, 304; *J.* **1882**, 368). — $C_8H_{11}N + HBr + Br_2$ (?). *B.* Aus asymm. m-Xylidin und 1 Mol.-Gew. Brom in konz. Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1971; vgl. FRIES, *B.* **37**, 2344) oder in Bromwasserstoff enthaltendem Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 170). Gelbe Nadeln. Verliert beim Trocknen an der Luft Brom unter Hinterlassung von bromwasserstoffsaurem asymm. m-Xylidin (FR.). Wird durch Wasser in 5-Brom-4-amino-m-xylol und Harz, durch Eisessig in bromwasserstoffsaures 5-Brom-4-amino-m-xylol verwandelt (FR.). Aceton oder Disulfit regenerieren Xylidin (FR.). —$2C_8H_{11}N + SO_2$. Hellgelbliche Nadeln. Unlöslich in Äther und Benzol; schmilzt beim Erwärmen mit Wasser und zerfällt dann in seine Komponenten; dieser Zerfall erfolgt auch beim Liegen der Krystalle an der Luft (BORNSTEIN, KLEEMANN, D. R. P. 56322; *Frdl.* **3**, 1001). — $2C_8H_{11}N + H_2SO_4 + 4^1/_2H_2O$. Würfel (ST., H., *B.* **18**, 2920). — Nitrit. *B.* Man trägt in die mit Eis gekühlte Lösung von salzsaurem asymm. m-Xylidin in 20 ccm Wasser 2,3 g $NaNO_2$, gelöst in 5—6 ccm Wasser, ein (WALLACH, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 321). Weiße oder schwach gelbe Krystalle, die nach einiger Zeit zu einem rotbraunen Öl zerfließen. — $C_8H_{11}N + HNO_3$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (SCH., *A.* **183**, 178; WA., *A.* **319**, 97; *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 321). — $C_8H_{11}N + H_3PO_3$. Nadeln. F: 172°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (LEMOULT, *C. r.* **142**, 1195).

Salze des asymm. m-Xylidins mit organischen Verbindungen sauren Charakters, soweit sie in diesem Handbuch vor asymm. m-Xylidin abgehandelt sind. Neutrales Oxalat $2C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. F: 167° (ANSELMINO, *C.* **1908** I, 753). — Saures Oxalat $C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. F: 162—163° (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 98). — Salz der Bernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_6O_4$ (A., *C.* **1908** I, 753). — Salz des Phenols $C_8H_{11}N + C_6H_6O$. F: 16° (KREMANN, *M.* **27**, 102). — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols, [asymm.-m-Xylidin]-pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes krystallinisches Pulver. F: 209° (Zers.) (WA., BLEMBEL, *A.* **319**, 98). — Salz der Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) $C_8H_{11}N + C_8H_6O_3$. Nadeln. F: 117—120° (Zers.) (SIMON, *A. ch.* [7] **8**, 524). — Salz der p-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 9) $C_8H_{11}N + C_7H_8O_2S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 129,5° (HÄLSSIG, *J. pr.* [2] **56**, 218).

Verbindungen des asymm. m-Xylidins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen. $2C_8H_{11}N + Ag_2SO_4$. Nadeln. Unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (TOMBECK, *A. ch.* [7] **21**, 414). — $2C_8H_{11}N + AgNO_3$. Nadeln (T., *A. ch.* [7] **21**, 415). — $2C_8H_{11}N + ZnCl_2$ (bei 120°). Niederschlag (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* **8**, 513). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + ZnCl_2$. Gelbliche Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (T., *A. ch.* [7] **21**, 438). — $2C_8H_{11}N + ZnBr_2$. Nadeln (aus Alkohol) (LEEDS, *Am. Soc.* **3**, 150; *J.* **1882**, 504). Unlöslich in Wasser, mehr löslich in warmem Alkohol (T., *A. ch.* [7] **21**, 410). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + ZnBr_2$. Gelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (T., *A. ch.* [7] **21**, 438). — $2C_8H_{11}N + ZnI_2$. Nadeln (aus Alkohol) (LE., *Am. Soc.* **3**, 150; *J.* **1882**, 504). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol (T., *A. ch.* [7] **21**, 410). — $2C_8H_{11}N + 2HI + ZnI_2$. Gelbe Tafeln (T., *A. ch.* [7] **21**, 439). — $2C_8H_{11}N + Zn(NO_3)_2$. Oktaederähnliche Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (T., *A. ch.* [7] **21**, 414). — $2C_8H_{11}N + CdCl_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen (T., *A. ch.* [7] **21**, 411). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + CdCl_2$. Prismen. Löslich in Wasser (T., *A. ch.* [7] **21**, 439). — $2C_8H_{11}N + CdBr_2$. Nadeln (aus Alkohol) (LE., *Am. Soc.* **3**, 150; *J.* **1882**, 504). Etwas löslich in heißem Wasser, mehr in Alkohol (T., *A. ch.* [7] **21**, 411). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + CdBr_2$. Prismen. Sehr leicht löslich (T., *A. ch.* [7] **21**, 440). — $2C_8H_{11}N + CdI_2$. Krystalle (aus Alkohol) (LE., *Am. Soc.* **3**, 150; *J.* **1882**, 150; T., *A. ch.* [7] **21**, 412). — $2C_8H_{11}N + 2HI + CdI_2$. Gelbe Flitter. Leicht löslich in warmem Wasser (T., *A. ch.*

[7] **21**, 440). — $2C_8H_{11}N + CdSO_4$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, mehr beim Erwärmen (T., *A. ch.* [7] **21**, 412). — $2C_8H_{11}N + Cd(NO_3)_2$. Gelbliche Krystalle. Löslich in Wasser unter Zersetzung (T., *A. ch.* [7] **21**, 413). — $2C_8H_{11}N + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol) (Le., *Am. Soc.* **3**, 150; *J.* **1882**, 504). — $2C_8H_{11}N + Hg(CN)_2$. Rhomboederförmige Krystalle (Le., *Am. Soc.* **3**, 150; *J.* **1882**, 504). — $2C_8H_{11}N + CoCl_2$. Hellblaue Nadeln (aus Alkohol) (Lippmann, Strecker, *B.* **12**, 82). — $2C_8H_{11}N + PdCl_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (Gutbier, Krell, Janssen, *Z. a. Ch.* **47**, 30). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Hellbraune Nadeln (aus verd. Salzsäure) (G., K., J., *Z. a. Ch.* **47**, 25). — $2C_8H_{11}N + PdBr_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) (G., K., J., *Z. a. Ch.* **47**, 31). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., K., J., *Z. a. Ch.* **47**, 26). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (Hofmann, *B.* **9**, 1295).

Methyl-asymm.-m-xylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 42 g salzsaures asymm. m-Xylidin mit 13,5 ccm Methylalkohol 7 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 170—180°, löst den Rohrinhalt in verd. Salzsäure, setzt 18,4 g Natriumnitrit unter Kühlung zu und behandelt das abgeschiedene Nitrosamin mit Zinn und Salzsäure (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2930). Man schüttelt die wäßr. Suspension von 12,1 g asymm. m-Xylidin mit 9,5 ccm Dimethylsulfat (Ullmann, *A.* **327**, 109). — Öl. Kp_{760}: 220,5—221,5° (P., Oe.).

Dimethyl-asymm.-m-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem asymm. m-Xylidin mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 150° (vom Baur, Staedel, *B.* **16**, 32; vgl. St., Hölz, *B.* **18**, 2919). Durch 1-stdg. Erhitzen von 40 g asymm. m-Xylidin mit 43 g Dimethylsulfat auf 200° (Bielecki, Koleniew, *C.* **1908** II, 877). Durch Destillation von Trimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd (E. Fischer, Windaus, *B.* **33**, 349). — Flüssig. Kp: 200—202° (v. B., St.; vgl. St., H.), 203—205° (Bie., Ko.), 203° (korr.) (E. F., W.). — Verbindet sich nur langsam mit CH_3I (E. F., W.).

Trimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch 6-stdg. Kochen von 10 g asymm. m-Xylidin mit 30 g Methyljodid, 25 g Soda und 250 ccm Wasser, Ausäthern der mit konz. Natronlauge übersättigten Flüssigkeit und 20-stdg. Erhitzen des Rückstandes aus der Ätherlösung mit 18 g CH_3I im geschlossenen Rohr auf 100° (E. Fischer, Windaus, *B.* **33**, 349). Aus Dimethyl-asymm.-m-xylidin mit Methyljodid (E. F., W.). — Salze. Chlorid $C_{11}H_{18}N\cdot Cl$. Hygroskopisch. — Jodid $C_{11}H_{18}N\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 186° (korr.) unter Zersetzung. Löst sich bei 12° in weniger als 1 Tl. Wasser und 4—5 Tln. absol. Alkohol. Schwerer löslich in heißem Aceton, fast unlöslich in Äther. — Chloroplatinat. Tafeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in warmem Wasser.

Phenyl-asymm.-m-xylidin, 2.4-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit rohem Xylidin im geschlossenen Gefäß auf 280—309° (Girard, Vogt, *Bl.* [2] **18**, 69; vgl. Ullmann, *A.* **355**, 326). Bei der Verseifung von N-Phenyl-[acet-asymm.-m-xylidid] (S. 1118) mit alkoh. Kalilauge bei 150° unter Druck (Goldberg, Sissoeff, *B.* **40**, 4544). Aus N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-anthranilsäure (Syst. No. 1894) durch Erhitzen (Ullmann, *A.* **355**, 326). — Krystalle (aus Alkohol). F: 43° (Go., S.), 44° (U.). Kp_{724}: 318° (U.).

Pikryl-asymm.-m-xylidin, 2'.4'.6'-Trinitro-2.4-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und asymm. m-Xylidin in Alkohol (Busch, Pungs, *J. pr.* [2] **79**, 550). — Existiert in zwei Formen. Scheidet sich aus Alkohol in orangeroten monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 158° aus; leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Erhitzt man diese monokline Form auf 190° und krystallisiert die Schmelze aus Alkohol, so erhält man eine zweite Form in orangebraunen, triklinen Nadeln oder Säulen, die bei 159° schmelzen und durch Lösen in alkoh. Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in die monoklinen Krystalle zurückverwandelt werden.

p-Tolyl-asymm.-m-xylidin (?), 2.4.4'-Trimethyl-diphenylamin (?) $C_{15}H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus rohem Xylidin durch Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin (Girard, Vogt, *Bl.* [2] **18**, 69). — Nadeln. F: 70°. Kp_{487}: 298—302°.

Benzyl-asymm.-m-xylidin $C_{15}H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 160—165° (Jablin-Gonnet, *Bl.* [3] **8**, 21). — Flüssig. Kp_{15}: 200—210°.

x-Nitro-[benzyl-asymm.-m-xylidin] $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_{15}H_{16}N\cdot NO_2$. *B.* Man vermischt bei 5—10° eine Lösung von Benzyl-asymm.-m-xylidin in konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch aus 3 Tln. H_2SO_4 (66° Bé) und 2 Tln. rauchender Salpetersäure (Jablin-Gonnet, *Bl.* [3] **7**, 52). — Orangegelb. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

Methyl-benzyl-asymm.-m-xylidin $C_{16}H_{19}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Benzyl-asymm.-m-xylidin mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid (Jablin-Gonnet, *Bl.* [3] **7**, 50). — Flüssig. Siedet im Vakuum bei 205—210° (J.-G.).

Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-amin, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Neben asymm. m-Xylidin aus asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486), Bromzinkammoniak und NH_4Br bei 310—320° (MÜLLER, *B.* **20**, 1042). — Flüssigkeit [1]). Kp: 305—310°.

Methylen-di-asymm.-m-xylidin, Di-[asymm.-m-xylidino]-methan $C_{17}H_{22}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. Methylenjodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat am Rückflußkühler (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 284) oder mit 1 Mol.-Gew. Methylenchlorid im geschlossenen Rohr auf 160° bis 170° (S., COMPTON, *Soc.* **91**, 1929). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 128° (korr.) (S., C.). — Gibt beim Erhitzen für sich oder mit asymm. m-Xylidin und dessen Hydrochlorid 2.4.5.7-Tetramethyl-acridin (Syst. No. 3088) (S., C.). — $C_{17}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbes Pulver (S., C.).

Dimeres Äthyliden-asymm.-m-xylidin, α.γ-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ s. S. 1123.

[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-asymm.-m-xylidin (?) $C_{18}H_{21}N_2Cl_3 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2CH\cdot CCl_3$. *B.* Bei der Einw. von Chloral auf Xylidin (das aus hochsiedendem Anilinöl als Nitrat abgeschieden wurde) (WALLACH, *A.* **173**, 283). — Nadeln. Schmilzt zwischen 95° und 99°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

[α-Oxy-n-heptyl]-asymm.-m-xylidin, Önanthol-asymm.-m-xylidin $C_{15}H_{25}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Man fügt Önanthol zu Xylidin und kocht 6 Stdn. (LEEDS, *B.* **16**, 287, 288). — Aromatisch riechendes Öl.

Verbindung aus asymm. m-Xylidin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{23}H_{28}O_3N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Eintröpfeln von Benzaldehyd in die alkoh. Lösung von Thionyl-asymm.-m-xylidin (MICHAELIS, *A.* **274**, 234). — Prismen (aus Alkohol). F: 98°; leicht löslich in Alkohol (M.). Geht beim Aufbewahren in Benzal-asymm.-m-xylidin (s. u.) über (M.).

Benzal-asymm.-m-xylidin, Benzaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Verbindung aus asymm. m-Xylidin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{23}H_{28}O_3N_2S$ (s. o.) beim Aufbewahren oder längerem Stehen der alkoh. Lösung (MICHAELIS, *A.* **274**, 235). — Gelbes Öl. Kp: über 300°.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(:O):CH\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N\underset{O}{<>}CH\cdot HC\underset{O}{<>}N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ s. Syst. No. 4620.

Glutacondialdehyd-bis-[2.4-dimethyl-anil] bezw. 1-[2.4-Dimethyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dimethyl-anil] $C_{21}H_{24}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Erwärmen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid mit asymm. m-Xylidin und Alkohol im Wasserbade (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 325). Das Hydrobromid entsteht aus asymm. m-Xylidin mit Bromcyan und Pyridin in Äther (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 125). — Hydrochlorid $C_{21}H_{24}N_2 + HCl$. Zur Frage der Konstitution vgl. Z., WÜRKER, *A.* **338**, 108; K., *J. pr.* [2] **70**, 22, 53; K., BECKER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 353; SHIMIDZU, *C.* **1927** II, 258. Hellrote Blättchen (aus Methylalkohol), dunkle Blättchen (aus Eisessig). F: 145° (Zers.) (Z., H., M.). — Hydrobromid $C_{21}H_{24}N_2 + HBr$. Rote, bläulich schimmernde Nadeln. F: 153°; färbt sich oberhalb 100° scharlachrot; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser und Äther (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 125).

[(2.4-Dimethyl-phenylimino)-methyl]-acetylaceton bezw. [(asymm.-m-Xylidino)-methylen]-acetylaceton $C_{14}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin (S. 1118) mit Acetylaceton auf 145°, neben asymm. m-Xylidin (DAINS, *B.* **35**, 2506). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyd $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$.

α-Form [2]). *B.* Entsteht neben der β-Form (S. 1117) beim Eintröpfeln von 15 g Acetaldehyd in die Lösung von 20 g asymm. m-Xylidin in ca. 33 g konz. Salzsäure und 300 g Wasser; man übersättigt die nach 24 Stdn. mit ganz wenig Natronlauge versetzte und filtrierte Lösung schwach mit Natronlauge und schüttelt mit Äther aus, befreit die äther. Lösung zum größten

---

[1]) Die Verbindung wurde von BAMBERGER, BRUN (*Helv. Chim. Acta* **7** [1924], 118) in Krystallen vom Schmelzpunkt 58—58,5° erhalten.

[2]) Über die Art der Isomerie von α- und β-Form vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. X. 1910] HESS, *B.* **52** [1919], 967, 971.

Teil vom Äther und versetzt den Rest mit Petroläther bis zur Trübung; man trennt die beiden ausgeschiedenen Isomeren durch Auslesen (v. Miller, Plöchl, Mozdzynski, *B.* **29**, 1467). Entsteht auch beim Stehen von $\alpha.\gamma$-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (S. 1123) mit Salzsäure (v. Mi., P., Mo., *B.* **29**, 1471). — Prismen. Monoklin prismatisch (Groth, Eckel, *B.* **29**, 1468; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 672). F: 102°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin; leicht löslich in Säuren (v. Mi., P., Mo.). — Geht beim Umkrystallisieren, beim Erwärmen mit Wasser oder Salzsäure und beim Erhitzen für sich teilweise in die β-Form über (v. Mi., P., Mo.). Beim Erhitzen über 100° entsteht 2.6.8-Trimethyl-chinolin (Syst. No. 3081) (v. Mi., P., Mo.). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol ein Oxim (s. u.) (v. Mi., P., Mo.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (v. Mi., P., Mo.). Gibt bei der Benzoylierung dasselbe Benzoylderivat (S. 1119) wie die β-Form (v. Mi., P., Mo.). Mit asymm. m-Xylidin in warmem Wasser entsteht $\alpha.\gamma$-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen (v. Mi., P., Mo.).

β-Form[1]). *B.* siehe die α-Form (v. Mi., P., Mo., *B.* **29**, 1467). — Prismen. Triklin pinakoidal (Groth, Ekel, *B.* **29**, 1468; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 673). F: 131°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, schwer in Äther und Benzol; leicht löslich in Säuren, unlöslich in Wasser und Ligroin (v. Mi., P., Mo.). — Wird durch 3-stdg. Erhitzen über den Schmelzpunkt fast nicht verändert (v. Mi., P., Mo.). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol dasselbe Oxim wie die α-Form (v. Mi., P., Mo.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme schwieriger als die α-Form (v. Mi., P., Mo.). Gibt bei der Benzoylierung dasselbe Benzoylderivat wie die α-Form (v. Mi., P., Mo.). Liefert mit asymm. m-Xylidin $\alpha.\gamma$-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen (v. Mi., P., Mo.).

Oxim des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds $C_{12}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus der α- oder β-Form des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (v. Miller, Plöchl, Mozdzynski, *B.* **29**, 1470). — Prismen (aus Alkohol + Methylalkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Salicylal-asymm.-m-xylidin, Salicylaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und asymm. m-Xylidin (Senier, Shepheard, *Soc.* **95**, 443). — Hellgelbe Nadeln. F: 30—31° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Verbindung aus asymm. m-Xylidin, Anisaldehyd und schwefliger Säure $C_{24}H_{30}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)(SO_3H) + (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (vgl. Knoevenagel, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Eintröpfeln von Anisaldehyd in eine alkoh. Lösung von Thionyl-asymm.-m-xylidin (Michaelis, *A.* **274**, 235). — Nadeln. F: 111° (M.).

[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-asymm.-m-xylidin $C_{15}H_{13}ONBr_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 82) und asymm. m-Xylidin in Äther (Auwers, Dombrowski, *B.* **41**, 1057). — Rotes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 161°.

5-Äthoxy-toluchinon-[2.4-dimethyl-anil]-(1)[2]) $C_{17}H_{19}O_2N$ =

$$(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:C<{C(CH_3):CH \atop CH:C(O\cdot C_2H_5)}>CO.$$

B. Aus 5'-Äthoxy-4'-amino-2.4.2'-trimethyl-diphenylamin (Syst. No. 1855) in Schwefelsäure mit Kaliumdichromat unter Kühlung mit Eiswasser (Jacobson, *A.* **399**, 37). — Granatrote, vielkantige Säulen (aus Petroläther). F: 118°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. — Gibt bei höherer Temperatur ohne starke Verkohlung ein rotes Sublimat. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + wenig Eisessig 4'-Oxy-5'-äthoxy-2.4.2'-trimethyl-diphenylamin (Syst. No. 1869). Mit 10%iger Schwefelsäure bei 140° im geschlossenen Rohr entsteht asymm. m-Xylidin.

Ameisensäure-asymm.-m-xylidid, Form-asymm.-m-xylidid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Ameisensäure (Gasiorowski, Merz, *B.* **18**, 1011). — Blätter oder Nadeln (aus Wasser). F: 113—114° (G., M.), 113,5° (Hodgkinson, Limpach, *Soc.* **77**, 66). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G., M.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Auwers, *Ph. Ch.* **15**, 44.

Thioameisensäure-asymm.-m-xylidid, Thioform-asymm.-m-xylidid $C_9H_{11}NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CHS$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 25 g Form-asymm.-m-xylidid mit 16 g P_2S_5 (Gudeman, *B.* **21**, 2549). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

---

[1]) Über die Art der Isomerie von α- und β-Form vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] Hess, *B.* **52** [1919]), 967, 971.

[2]) Bezifferung von „Toluchinon" in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin $C_{17}H_{20}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Dichlormethyl-formamidin-hydrochlorid (Bd. II, S. 90) und asymm. m-Xylidin in Benzol (DAINS, *B.* **35**, 2500). — Nadeln (aus Benzol). F: 131°. — $C_{17}H_{20}N_2 + HCl$. Krystallinischer Niederschlag. F: 243° (Zers.). — **Pikrat** $C_{17}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 228°; sehr wenig löslich in Alkohol. — $2\,C_{17}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 201° (Zers.).

Essigsäure-asymm.-m-xylidid, Acet-asymm.-m-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin bei 3—4-stdg. Kochen mit Eisessig (HOFMANN, *B.* **9**, 1295), bei Erhitzen mit Eisessig auf 150° (HÜBNER, *A.* **208**, 319), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, *A.* **253**, 330; **319**, 99). — *Darst.* Man kocht 1 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 3 Mol.-Gew. Eisessig 7 Stdn. am Rückflußkühler (WILLGERODT, SCHMIERER, *B.* **38**, 1473). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128° (Ho.; Wi., Sch.), 127,5° (Hü.), 128—129° (Wa.), 129° (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2677). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (Ho.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 712; **23**, 456. — Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig entsteht als Hauptprodukt 6-Brom-4-acetamino-m-xylol und daneben 5-Brom-4-acetamino-m-xylol und 2-Brom-4-acetamino-m-xylol (FRIES, *A.* **346**, 172; vgl. GENZ, *B.* **3**, 225; E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1973). Schüttelt man Acet-asymm.-m-xylidid in wäßr. Suspension mit Bromwasser, so bildet sich neben 6-Brom-4-acetamino-m-xylol 2.6-Dibrom-4-acetamino-m-xylol (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 357; vgl. GENZ, *B.* **3**, 226). Beim Erwärmen von 5 g Acet-asymm.-m-xylidid mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 15 ccm Salpetersäure (D: 1,398) erhält man 2.5.6-Tribrom-4-acetamino-m-xylol (MANNINO, DI DONATO, *G.* **33** II, 29). Beim Nitrieren von Acet-asymm.-m-xylidid mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung entsteht 5-Nitro-4-acetamino-m-xylol (HOFMANN, *B.* **9**, 1297; WROBLEWSKI, *A.* **207**, 92; WILLGERODT, SCHMIERER, *B.* **38**, 1473) neben geringen Mengen des 6-Nitro-4-acetamino-m-xylols (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2677). Nitriert man in 10 Tln. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure, gemischt mit konz. Schwefelsäure, unter Kühlung, so erhält man fast ausschließlich 6-Nitro-4-acetamino-m-xylol (NOE., COLLIN, *B.* **17**, 266). Durch Eintragen einer Lösung von 1 Tl. Acet-asymm.-m-xylidid in 2 Tln. konz. Schwefelsäure in ein abgekühltes Gemisch von 1 Tl. konz. Salpetersäure + 1 Tl. konz. Schwefelsäure entsteht 5.6-Dinitro-4-acetamino-m-xylol (KLAGES, *B.* **29**, 312; vgl. BLANKSMA, *R.* **23**, 92). Beim Erhitzen von Acet-asymm.-m-xylidid mit Brombenzol in Nitrobenzollösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kaliumjodid und Kupfer entsteht N-Phenyl-[acet-asymm.-m-xylidid] (GOLDBERG, SISSOEFF, *B.* **40**, 4544).

N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-acetamidin $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Acetanilid beim Erwärmen mit PCl_5 (AUBERT, Dissertation [Basel 1895], S. 17). Aus Acet-asymm.-m-xylidid und Anilin mit PCl_5 (Au.). — Rhombisch bipyramidal (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 180). F: 153,5 (Au.).

Chloressigsäure-asymm.-m-xylidid, Chloracet-asymm.-m-xylidid $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf asymm. m-Xylidin (JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 488) in Benzol (KUHARA, CHIKASHIGÉ, *Am.* **27**, 12). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 143° (K., Ch.), 151—152° (J., Mc F.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (J., Mc F.).

Thioessigsäure-asymm.-m-xylidid, Thioacet-asymm.-m-xylidid $C_{10}H_{13}NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Aus 10 g Acet-asymm.-m-xylidid und 6 g P_2S_5 bei 100° (GUDEMAN, *B.* **21**, 2551). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94—95° (JACOBSON, NEY, *B.* **22**, 907).

Essigsäure-[methyl-asymm.-m-xylidid], N-Methyl-[acet-asymm.-m-xylidid] $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-asymm.-m-xylidin mit Essigsäureanhydrid (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2930). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 65°. Sehr leicht löslich in den meisten Solvenzien, ziemlich schwer in eiskaltem Ligroin.

Essigsäure-[phenyl-asymm.-m-xylidid], N-Phenyl-[acet-asymm.-m-xylidid], 2.4-Dimethyl-N-acetyl-diphenylamin $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Acet-asymm.-m-xylidid mit Brombenzol in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kaliumjodid und Kupfer (GOLDBERG, SISSOEFF, *B.* **40**, 4544). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115°.

Diacetyl-asymm.-m-xylidin, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-diacetamid $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von asymm. m-Xylidin mit Essigsäureanhydrid, neben Acet-asymm.-m-xylidid (WALLACH, *A.* **258**, 330). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60°. Äußerst löslich in Benzol.

α-Brom-propionsäure-asymm.-m-xylidid $C_{11}H_{14}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und α-Brom-propionsäure-bromid in Benzollösung (BISCHOFF, *B.* **31**, 3237). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°.

α-**Brom-buttersäure-asymm.-m-xylidid** $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und *α*-Brom-buttersäure-bromid in Benzollösung (B., *B.* 31, 3237). — F: 145°.

α-**Brom-isobuttersäure-asymm.-m-xylidid** $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und *α*-Brom-isobuttersäure-bromid in Benzollösung (B., *B.* 31, 3237). — F: 103°.

α-**Brom-isovaleriansäure-asymm.-m-xylidid** $C_{13}H_{18}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und — nicht näher beschriebenem — *α*-Brom-isovaleriansäure-bromid in Benzollösung (B., *B.* 31, 3237). — F: 153°.

Stearinsäure-asymm.-m-xylidid $C_{26}H_{45}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Stearoylchlorid (Bd. II, S. 384) (Claus, Häfelin, *J. pr.* [2] 54, 396). Durch Umlagerung des Oxims des n-Heptadecyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-ketons (Bd. VII, S. 348) mit PCl_5 oder Schwefelsäure (C., H.). — Pulver (aus Alkohol). F: 95°.

Benzoesäure-asymm.-m-xylidid, Benz-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Benzoylchlorid (Hübner, *A.* 208, 319). Durch Einw. von PCl_5 auf syn-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phenyl-ketoxim (Bd. VII, S. 450) in Äther bei —20° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Smith, *B.* 24, 4050). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (Hü.; Sm.). Leicht löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Wasser (Hü.).

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-benzamidin $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin, Benzonitril und Natrium in Benzol (Lottermoser, *J. pr.* [2] 54, 127). Durch Stehenlassen vom asymm. m-Xylidin mit N-Acetyl-benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 272) und Behandeln des Produktes mit verd. Kalilauge (Wheeler, Walden, *Am.* 20, 575). — Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F: 107° bis 108° (L.), 106° (Wh., Wa.). Leicht löslich in warmem Ligroin (Wh., Wa.).

[4-Nitro-benzoesäure]-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit 4-Nitro-benzoesäure auf 230° (Lellmann, Hailer, *B.* 26, 2762). — Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Thiobenzoesäure-asymm.-m-xylidid, Thiobenz-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{15}NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benz-asymm.-m-xylidid mit P_2S_5 (Gudeman, *B.* 21, 2552). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.

Benzoesäure-[benzyl-asymm.-m-xylidid], N-Benzyl-[benz-asymm.-m-xylidid] $C_{22}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzyl-asymm.-m-xylidin mit Benzoylchlorid (Jablin-Gonnet, *Bl.* [3] 7, 51). — Prismen. F: 85—86°. Kp_{10}: 240—245°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

β-**[(2.4-Dimethyl-phenyl)-benzoyl-amino]-butyraldehyd** $C_{19}H_{21}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus der *α*- oder *β*-Form des *β*-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds (S. 1116), Benzoylchlorid und Natronlauge (v. Miller, Plöchl, Mozdzynski, *B.* 29, 1469). — Rhomboeder (aus Alkohol + wenig Methylalkohol). F: 157°. Unlöslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in warmem Benzol und Alkohol, leicht in Methylalkohol und Aceton.

o-Toluylsäure-asymm.-m-xylidid $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Tolyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 457) mit Hydroxylamin in saurer oder alkalischer Lösung im Druckrohr auf 120° (Smith, *B.* 24, 4050). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165°.

p-Toluylsäure-asymm.-m-xylidid $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Wurde durch Erwärmen von p-Toluylsäure-chlorid mit rohem Xylidin auf dem Wasserbade erhalten (Brückner, *A.* 205, 124; Hübner, Fricke, *A.* 210, 332). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (B.; H., F.).

Oxalsäure-mono-asymm.-m-xylidid, [2.4-Dimethyl-phenyl]-oxamidsäure $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. äthyloxalsaurem Kalium (Bd. II, S. 535) auf 180—190° (Mauthner, Suida, *M.* 9, 744). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Sublimiert zum Teil bei 85°. Schmilzt unter Zersetzung bei 128—129°. — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2$ (bei 110°). Nadeln. — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Wasser).

Oxalsäure-di-asymm.-m-xylidid, N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-oxamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin auf 1 Mol.-Gew. Oxalsäure oder Oxalsäurediäthylester (Mauthner, Suida, *M.* 9, 746; vgl. Genz, *B.* 3, 227). Beim Erhitzen von [2.4-Dimethyl-phenyl]-oxamidsäure (M., S., *M.* 9, 746). Beim Kochen von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim

(Syst. No. 4620) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* **33**, 619). — Nadeln (aus Benzol). F: 204° (G.), 205° (v. P., A.), 210° (M., S.). Unlöslich in Wasser (G.).

Oxalsäure-äthylester-asymm.-m-xylididoxim $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Fraktion vom Schmelzpunkt 216—220° des käuflichen Xylidins und Chloroximinoessigsäureäthylesters (Bd. *II*, S. 556) (JOVITSCHITSCH, *B.* **39**, 3827). — Krystalle. F: 79°.

Aconitsäure-di-asymm.-m-xylidid $C_{22}H_{24}O_4N_2$ = $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO]_2C_3H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung

$(CH_3)_2C_6H_3\cdot N\langle{}^{CO\cdot CH_2\quad CO\cdot CO}_{CO\cdot C\!=\!=\!C\!-\!CO}\rangle N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Syst. No. 3633) mit verd. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1851). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197° (Zers.).

[2.4-Dimethyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [2.4-Dimethyl-phenyl]-urethan $C_{11}H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Wurde erhalten aus Chlorameisensäureester und rohem Xylidin (HOFMANN, *B.* **3**, 657). — Nadeln. F: 58°. Gibt beim Destillieren mit P_2O_5 2.4-Dimethyl-phenylisocyanat (S. 1122).

[2.4-Dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_9H_{12}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung essigsauren asymm. m-Xylidins mit wäßr. Kaliumcyanatlösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 276; vgl. GENZ, *B.* **3**, 226). Beim Behandeln von [2.4-dimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsaurem Ammonium mit 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Gegenwart von Alkali (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 378). — Tafeln (aus absol. Alkohol) (WA., WL.). F: 206—207° (WA., WL.; HE., B.). Unlöslich in Wasser (G.). Läßt sich durch salpetrige Säure nicht nitrosieren (WA., WL., *J. pr.* [2] **59**, 281), sondern liefert (mit $NaNO_2$ und Salzsäure) 2.4-Dimethyl-phenylisocyanat (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 274).

N-[β-Chlor-propyl]-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{12}H_{17}ON_2Cl$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Allyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (MENNE, *B.* **33**, 661, 664). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol).

N-Allyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{12}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Allylisocyanat (Bd. IV, S. 214) in Benzol (MENNE, *B.* **33**, 661, 664). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g Phenylurethan und 8 g asymm. m-Xylidin auf 190—200° (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** *II*, 143). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242° bis 243°.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2$ = $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2CO$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. Urethan (Bd. III, S. 22) auf 200—210° (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 135). Beim Erhitzen von 3 Tln. rohem Xylidin mit 1 Tl. Harnstoff (GENZ, *B.* **3**, 226). Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-oxamid mit rotem Quecksilberoxyd (TAUSSIG, *M.* **25**, 381). — Nadeln (aus Alkohol). F: 263° (CONARD, LIMPACH, *B.* **21**, 526), 262° (M., RI.-RO.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Äther (G.).

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-harnstoff und Acetylchlorid in Pyridinlösung (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 276). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-stearoyl-harnstoff $C_{27}H_{46}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-stearoyl-thioharnstoff mit $AgNO_3$ in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **69**, 1601). — Nadeln. F: 92—93° (Zers.).

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-harnstoff und Benzoylchlorid in Pyridin im Wasserbade (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 276). Aus N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (Bd. IX, S. 218) und asymm. m-Xylidin im Wasserbade (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 210). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 215—217° (WH., J.), 220—221° (WA., WL.).

N-Cyan-asymm.-m-xylidin, 2.4-Dimethyl-phenylcyanamid $C_9H_{10}N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen asymm. m-Xylidin und Bromcyan in Gegenwart einer wäßr. Alkalidicarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**, 166). Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-thioharnstoff und $CuSO_4$ in siedender alkal. Lösung (P., *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**, 163). Neben [2.4-Dimethyl-phenyl]-harnstoff bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ auf [2.4-dimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsaures Ammonium in Gegenwart von Alkali (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 378). — Rechteckige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 109—110° (H., B.).

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-guanidin $C_{17}H_{21}N_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff mit alkoh. Ammoniak und PbO (HOFMANN, *B.* 9, 1296; vgl. GENZ, *B.* 2, 687; 3, 227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156—158°; unlöslich in Wasser (H.).

N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-N''-guanyl-guanidin, Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-biguanid $C_{16}H_{19}N_5$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Nitrat entsteht durch Entschwefeln einer alkoh. Lösung von N-Phenyl-N'-guanyl-thioharnstoff (S. 403) mit Silbernitrat in Gegenwart von asymm. m-Xylidin (CRAMER, *B.* 34, 2602). — Nur als halbfeste Masse erhalten. — $C_{16}H_{19}N_5 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 204°.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-N''-guanyl-guanidin, Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-biguanid $C_{18}H_{23}N_5$ = $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C:N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Entschwefelung von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff in Gegenwart von Guanidin (CRAMER, *B.* 34, 2601). — Nur als Sirup erhalten. — $C_{18}H_{23}N_5 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). — Nitrat. F: 203°.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-monothiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester $C_{12}H_{15}O_3NS$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Benzol). F: 149,5° (LANGLET, *Öf. Sv.* 1892, 309).

[2.4-Dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem asymm. m-Xylidin und Ammoniumrhodanid (HECTOR, *B.* 23, 368). — F: 176°; löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol (H., *B.* 23, 368). — Gibt mit angesäuerter H_2O_2-Lösung 3.5-Diimino-2.4-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.2.4-thiodiazol-tetrahydrid $HN:C<{N[C_6H_3(CH_3)_2] \cdot S \atop N[C_6H_3(CH_3)_2] \cdot C:NH}$ (Syst. No. 4560) (H., *B.* 23, 368; *B.* 25 Ref., 799).

N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylsenföl mit asymm. m-Xylidin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* 67, 558). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125,5—126°. Leicht löslich in Chloroform.

N-Benzyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl und asymm. m-Xylidin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* 59, 557). — Prismen (aus Alkohol). F: 84—85°.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S$ = $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und CS_2 durch Digerieren am Rückflußkühler (HOFMANN, *B.* 9, 1296) oder durch Behandlung mit H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4374). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153° (H.), 152° (CRAMER, *B.* 34, 2601; v. BR., BE.). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (H.). — Wird durch 5 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid in 2.4-Dimethyl-phenylsenföl übergeführt (WERNER, *Soc.* 59, 405).

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-acetalyl-thioharnstoff $C_{15}H_{24}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylsenföl und Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) (MARCKWALD, *B.* 25, 2366). — Krystalle. F: 53°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Ligroin (M.). — Liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-imidazolthion-(2) $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N<{CH:CH \atop CS \cdot NH}$ (Syst. No. 3559) (M.). Geht beim Eintragen in stark gekühlte Schwefelsäure in 5-Äthoxy-2-[2.4-dimethyl-phenylimino]-thiazoltetrahydrid $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:C<{S — CH \cdot O \cdot C_2H_5 \atop NH \cdot CH_2}$ (Syst. No. 4300) über (M.; vgl. BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, *Soc.* 127 [1925], 584; NIMKAR, PYMAN, *Soc.* 127, 2746). — Pikrat $C_{15}H_{24}O_2N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 147—148°; schwer löslich in Ligroin, kaltem Alkohol und Äther, leichter in heißem Alkohol und Chloroform (M.).

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-stearoyl-thioharnstoff $C_{27}H_{46}ON_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearoylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und asymm. m-Xylidin in absol. Alkohol (DIXON, *Soc.* 69, 1601). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 71° bis 72°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und siedendem Petroläther.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, a-[2.4-Dimethyl-phenyl]-monothioallophansäure-äthylester (zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* 75, 392) $C_{12}H_{16}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und asymm. m-Xylidin in Alkohol (DORAN, *Soc.* 69, 329). — Rauten (aus Alkohol). F: 152,5—153°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther.

Dithioallophansäure-asymm.-m-xylidid, ω-**[2.4-Dimethyl-phenyl]-dithiobiuret** $C_{10}H_{13}N_3S_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff) $\overset{SC\cdot S\cdot S}{HN\text{——}C:NH}$ (Syst. No. 4445) (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 172). — Gelbe Krystalle. F: 129° (unscharf). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoinsäure $C_{11}H_{14}O_2N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben Rhodanessigsäure-asymm.-m-xylidid (s. u.) durch Kochen von Chloracet-asymm.-m-xylidid mit Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung, Behandlung des Produktes mit Wasser und Eindampfen der wäßr. Lösung unter vermindertem Druck (JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 488). Durch Kochen von chloressigsaurem Ammonium mit [2.4-Dimethyl-phenyl]-thioharnstoff in alkoh. Lösung (J., MC F., *Am. Soc.* **25**, 490). — Weißes Pulver. F: ca. 179—180° (Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsäure $C_9H_{11}NS_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus asymm. m-Xylidin, CS_2 und Ammoniak (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 378). — Das Ammoniumsalz löst sich in ca. 4 Tln. Wasser von 30°. Es liefert mit 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ als Hauptprodukt 2.4-Dimethyl-phenylsenföl und geringe Mengen [2.4-Dimethyl-phenyl]-thioharnstoff, mit 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Gegenwart von Alkali [2.4-Dimethyl-phenyl]-harnstoff und 2.4-Dimethyl-phenylcyanamid.

Methylen-bis-[diphenyl-(2.4-dimethyl-phenyl)-biuret] $C_{45}H_{42}O_4N_6 =$

$(CH_3)_2C_6H_3\cdot N\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$
CH_2
$(CH_3)_2C_6H_3\cdot N\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

. *B.* Aus Methylen-di-asymm.-m-xylidin und Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr bei 150° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 285). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

2.4-Dimethyl-phenylisocyanat, 2.4-Dimethyl-phenylcarbonimid $C_9H_9ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CO$. *B.* Bei der Destillation von [2.4-Dimethyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester (S. 1120) mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* **3**, 657). Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-harnstoff mit überschüssiger verdünnter Salzsäure und $NaNO_2$ oder bei Einw. von festem $NaNO_2$ auf die Lösung in Eisessig (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 274). — Flüssig. Kp: 200° (Ho.), 215° (HA.).

2.4-Dimethyl-phenylisothiocyanat, 2.4-Dimethyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CS$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff bei der Destillation mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* **9**, 1296) oder bei 5 Minuten langem Kochen mit Essigsäureanhydrid (WERNER, *Soc.* **59**, 405). Aus [2.4-dimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsaurem Ammonium und 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Wasser (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 378). — Krystalle. F: 31,5° (W.; HE., B.), 24° (MARCKWALD, *B.* **32**, 1084 Anm.).

[asymm.-m-Xylidino]-essigsäure, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-glycin $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und Wasser (EHRLICH, *B.* **16**, 205; vgl. auch Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 61711; *Frdl.* **3**, 277). — Schief abgestumpfte Prismen (aus verd. Alkohol). F: 132° bis 134°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren (E.).

[(asymm.-m-Xylidino)-acetyl]-carbamidsäure-äthylester, [N-(2.4-Dimethyl-phenyl)-glycyl]-urethan $C_{13}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetyl-urethan (Bd. III, S. 26) und asymm. m-Xylidin in siedendem Alkohol (FRERICHS, BREUSTEDT, *J. pr.* [2] **66**, 257). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

[asymm.-m-Xylidino]-essigsäure-nitril, Cyanmethyl-asymm.-m-xylidin $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man rührt in die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Formaldehydnatriumdisulfit 1 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin auf dem Wasserbade ein und versetzt die Lösung mit 1 Mol.-Gew. KCN (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4082). — Krystalle (aus Äther). F: 50—52°.

Rhodanessigsäure-asymm.-m-xylidid $C_{11}H_{12}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von Rhodankalium mit Chloressigsäure-asymm.-m-xylidid in alkoh. Lösung; man fällt mit Wasser und dampft die Lösung im Vakuum ein (JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 488). — Prismen. F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Selencyanessigsäure-asymm.-m-xylidid $C_{11}H_{12}ON_2Se = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-asymm.-m-xylidid und Selencyankalium (Bd. III, S. 225) in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 207). — Fast farblose Nadeln. F: 148°. Löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol.

Diselendiglykolsäure-di-asymm.-m-xylidid $C_{20}H_{24}O_2N_2Se_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se—]_2$. *B.* Durch Erwärmen der Eisessiglösung des Selencyanessigsäure-asymm.-m-xylidids mit rauchender Salzsäure und Lösen des mit Wasser gefällten Produktes in heißem Alkohol (FRERICHS, *Ar.* **241**, 207). — Weißes, undeutlich krystallinisches Pulver. F: 184°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, leichter in heißem Alkohol.

α-[asymm.-m-Xylidino]-propionsäure-äthylester, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-alanin-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und α-Brom-propionsäureester (Bd. II, S. 254) bei 120° (BISCHOFF, *B.* **30**, 2476). — Prismen. F: 42°. Kp_{753}: 274—275°.

α-[asymm.-m-Xylidino]-buttersäure-äthylester $C_{14}H_{21}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und α-Brom-buttersäure-äthylester bei 120° (B., *B.* **30**, 2477). — Öl. Kp_{753}: 285—290°.

[2-Oxy-benzoesäure]-asymm.-m-xylidid, Salicylsäure-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylsäure, asymm. m-Xylidin und PCl_3 bei 100° (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 444). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, schwer in Petroläther und Äther.

[4-Äthoxy-thiobenzoesäure]-asymm.-m-xylidid $C_{17}H_{19}ONS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylsenföl, gelöst in CS_2, Phenetol und $AlCl_3$ (TUST, GATTERMANN, *B.* **25**, 3530). — Gelbe Nadeln. F: 139—140°.

[4-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure]-asymm.-m-xylidid $C_{18}H_{21}ONS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352) und 2.4-Dimethyl-phenylsenföl in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 587). — Gelbe Nadeln. F: 132—133° (G.).

α-[2.4-Dimethyl-phenylimino]-propionsäure, Brenztraubensäure-[2.4-dimethyl-anil] $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N\colon C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Scheidet sich allmählich aus beim Eintragen von 15 g asymm. m-Xylidin in die Lösung von 11 g Brenztraubensäure in 50 ccm Äther (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 478; vgl. *C. r.* **146**, 1400). — Krystalle. F: 137—138° (S., *A. ch.* [7] **9**, 478).

β-[2.4-Dimethyl-phenylimino]-α-phenyl-propionsäure-nitril, α-[2.4-Dimethyl-phenyliminomethyl]-benzylcyanid bezw. β-asymm.-m-Xylidino-α-phenyl-acrylsäure-nitril, [(asymm.-m-Xylidino)-methylen]-benzylcyanid $C_{17}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N\colon CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH\colon C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin und Benzylcyanid bei 160—170° (DAINS, *B.* **35**, 2506). — Krystalle (aus Eisessig). F: 130°. Leicht löslich.

[(2.4-Dimethyl-phenylimino)-methyl]-malonsäure-äthylester-[2.4-dimethyl-phenylamid] bezw. [(asymm.-m-Xylidino)-methylen]-malonsäure-äthylester-asymm.-m-xylidid $C_{22}H_{26}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\colon N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\colon CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin und Malonester im Druckrohr bei 150° (DAINS, *B.* **35**, 2504, 2508). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 147°.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von N-[β-(asymm.-m-Xylidino)-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3218) mit dem 7-fachen Vol. konz. Salzsäure (NEWMAN, *B.* **24**, 2197). — Öl. Kp: 273—275°. — Hydrochlorid. Zerfließlich. Sintert bei 168° und schmilzt bei 173°. — Pikrat. Rotgelbe Nadeln. F: 141°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{16}N_2 + HCl + PtCl_4$. Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Äthylenbromid und trockner Soda auf 140—150° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 254; SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1510). — Federartige Krystalle (aus Alkohol) (SE., G.), Nadeln (SCH., J.). F: 74—75° (SE., G.), 71° (SCH., J.). — $C_{18}H_{24}N_2 + 2HNO_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166° (SE., G.). — $C_{18}H_{24}N_2 + HgCl_2$. Hellgelbe Krystalle (SE., G.). — $C_{18}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (SE., G.).

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-N.N'-dianilinoformyl-äthylendiamin $C_{32}H_{34}O_2N_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamin und Phenylisocyanat bei 135—140° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 260). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

α.γ-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen, dimeres Äthyliden-asymm.-m-xylidin $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH\colon CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. EIBNER, AMANN, *A.* **329**, 223. — *B.* Bei längerem Erwärmen von asymm. m-Xylidin mit Acetaldehyd und viel Wasser auf 70° (v. MILLER, PLÖCHL, MOZDZYNSKI, *B.* **29**, 1466). Bei 2—3-stdg. Erwärmen (auf 90°) von 2 g der α- oder β-Form des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds (S. 1116) mit 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin und $^1/_2$ l Wasser (v. MI., P., MO., *B.* **29**, 1471). — Platten. F: 147°; leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich

in Wasser und Petroläther (v. Mi., P., Mo.). — Zerfällt mit Salzsäure in asymm. m-Xylidin und die α-Form des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds (v. Mi., P., Mo.). Liefert mit salpetriger Säure α.γ-Bis-[2.4-dimethyl-phenylnitrosamino]-α-butylen (s. u.) (Ei., A.).

1-[2.4-Dimethyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dimethyl-anil] $C_{21}H_{24}N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Glutacondialdehyd-bis-[2.4-dimethyl-anil] $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ S. 1116.

[asymm.-m-Xylidino]-essigsäure-asymm.-m-xylidid, [N-(2.4-Dimethyl-phenyl)-glycin]-asymm.-m-xylidid $C_{18}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigester mit 2 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin (Ehrlich, *B.* **19**, 206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

α-[2.4-Dimethyl-phenylimino]-γ-[2.4-dimethyl-phenylamino]-n-valeriansäure $C_{21}H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Brenztraubensäure und asymm. m-Xylidin in Äther, neben anderen Produkten (Simon, *A. ch.* [7] **9**, 478; vgl. *C. r.* **146**, 1400). — Krystalle. F: 232° (S., *A. ch.* [7] **9**, 479).

2.4-Dimethyl-phenylthionamidsäure $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_2H$. Als [asymm. m-Xylidin]-Salz dieser Verbindung: $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_2H + (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ ist vielleicht die Verbindung $2\,C_8H_{11}N + SO_2$ (S. 1114) aufzufassen.

Benzolsulfonsäure-asymm.-m-xylidid $C_{14}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Benzolsulfochlorid (Rabaut, *Bl.* [3] **15**, 1036; Raper, Thompson, Cohen, *Soc.* **85**, 377) in Gegenwart von KOH (Ssolonina, Ж. **31**, 648, 650; *C.* **1899** II, 868). — Farblose Prismen. F: 124—125° (Rap., Th., C.), 128—129° (Rab.), 130—131° (Ss.); leicht löslich in Alkohol (Rab.); löslich in Alkalien (Ss.). — Reagiert mit NaOCl in Eisessig unter Bildung von 5-Chlor-4-benzolsulfamino-m-xylol (Rap., Th., C.). Beim Lösen in kalter rauchender Salpetersäure entsteht 5-Nitro-4-benzolsulfamino-m-xylol (Rab.).

Thionyl-asymm.-m-xylidin $C_8H_9ONS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:SO$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Thionylchlorid in Benzol (Michaelis, *A.* **274**, 233). — Hellgelbes Öl. Kp: 238°. D^{14}: 1,149. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

Dibenzolsulfonyl-asymm.-m-xylidin $C_{20}H_{19}O_4NS_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und überschüssigem $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ in Gegenwart von KOH, neben Benzolsulfonsäure-asymm.-m-xylidid (Ssolonina, Ж. **31**, 648, 650; *C.* **1899** II, 868). — Nadeln. F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Alkalien.

2.4-Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Aus asymm. Nitro-m-xylol (Bd. V, S. 378) durch Kochen mit Disulfitlösung (Weil, D.R.P. 151134; *C.* **1904** I, 1380). Das asymm.-m-Xylidinsalz entsteht beim Eintröpfeln von 11,6 g Chlorsulfonsäure in die kalt gehaltene Lösung von 36,3 g asymm. m-Xylidin in 150 ccm Chloroform (Traube, *B.* **23**, 1657; Junghahn, *B.* **31**, 1235) oder bei 5 stdg. Erhitzen von mit SO_3 gesättigtem asymm. m-Xylidin im geschlossenen Rohr auf 170—180° (J., *B.* **31**, 1234). — Schwach rötliche Nadeln. F: gegen 200° (W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Äther (J.). — Ammoniumsalz. Blättchen (J.). — Natriumsalz. Blättchen (J.), Nadeln (aus 95%igem Alkohol oder Wasser) (W.). Unlöslich in Natronlauge (J.). — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + H_2O$ (T.). — asymm.-m-Xylidinsalz $C_8H_{11}O_3NS + C_8H_{11}N$. Nadeln. F: 169—170° (J.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Benzol (J.). Spaltet sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in schwefelsaures und salzsaures Xylidin (J.).

N-Nitroso-N-methyl-asymm.-m-xylidin, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-asymm.-m-xylidin und salpetriger Säure (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2930). — Öl.

α.γ-Bis-[2.4-dimethyl-phenylnitrosamino]-α-butylen $C_{20}H_{24}O_2N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot N(NO) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus α.γ-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen (S. 1123) und salpetriger Säure (Eibner, Amann, *A.* **329**, 222). — Gelbe Nadeln. F: 79—80°.

Phosphorsäure-dichlorid-asymm.-m-xylidid, „asymm.-m-Xylidin-N-oxychlorphosphin" $C_8H_{10}ONCl_2P = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Bei der Einw. von $POCl_3$ auf salzsaures asymm. m-Xylidin (Michaelis, *A.* **326**, 223, 240). — Weiße Nadeln (aus Petroläther), Würfel (aus Benzol). F: 79°.

Phosphorsäure-tri-asymm.-m-xylidid $C_{24}H_{30}ON_3P = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_3PO$. *B.* Durch Erhitzen von 16 g $POCl_3$ mit 72 g asymm. m-Xylidin (Michaelis, *A.* **326**, 252; Lemoult, *C. r.* **139**, 208). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (M.), 225° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol und Äther (M.).

Phosphorsäure-methylester-tetra-asymm.-m-xylidid $C_{33}H_{43}ON_4P = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_4P \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-tetra-asymm.-m-xylidid und Natriummethylat in Methylalkohol unter Ausschluß von Wasser (Lemoult, *C. r.* **139**, 411; *Bl.* [3] **35**,

63). — Krystalle mit 1 Mol. Methylalkohol. F: 98° (L., *C. r.* **139**, 411; *Bl.* [3] **35**, 64). Wird durch Wasser unter Bildung von Phosphorsäure-tri-asymm.-m-xylidid zersetzt (L., *Bl.* [3] **35**, 62). Gibt beim Kochen der Lösung in Eisessig Acetylphosphorsäure-tetra-asymm.-m-xylidid (L., *C. r.* **141**, 1243).

Phosphorsäure-äthylester-tetra-asymm.-m-xylidid $C_{34}H_{45}ON_4P$ = $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_4P\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-tetra-asymm.-m-xylidid und Natriumäthylat in absol. Alkohol unter peinlichstem Ausschluß von Wasser (L., *C. r.* **139**, 411; *Bl.* [3] **35**, 64). — Nadeln mit 1 Mol. Äthylalkohol. F: 107° (L., *C. r.* **139**, 411; *Bl.* [3] **35**, 65). Bei der Einw. von siedendem Eisessig entsteht Acetylphosphorsäure-tetra-asymm.-m-xylidid (L., *C. r.* **141**, 1243).

Acetylphosphorsäure-tetra-asymm.-m-xylidid $C_{34}H_{43}O_2N_4P$ = $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_4P\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 10 g Phosphorsäure-methylester-tetra-asymm.-m-xylidid oder Phosphorsäure-äthylester-tetra-asymm.-m-xylidid und 30 ccm siedendem Eisessig (L., *C. r.* **141**, 1243). — Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. Essigsäure. F: 210°.

Nitrylphosphorsäure-tetra-asymm.-m-xylidid $C_{32}H_{40}O_3N_5P$ = $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_4P\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-chlorid-tetra-asymm.-m-xylidid (s. u.) und Silbernitrat in Alkohol (L., *C. r.* **138**, 816; *Bl.* [3] **35**, 58). — Nadeln. F: 246—248° (Zers.).

Phosphorsäure-chlorid-tetra-asymm.-m-xylidid $C_{32}H_{40}N_4ClP$ = $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_4PCl$. *B.* Beim Kochen von überschüssigem asymm. m-Xylidin mit PCl_5 (L., *C. r.* **138**, 816; *Bl.* [3] **35**, 58). — Krystalle (aus Alkohol). F: 264° (Zers.); sehr wenig löslich in Alkohol (L., *C. r.* **138**, 816; *Bl.* [3] **35**, 58). — Liefert mit Natriummethylat in Methylalkohol unter Ausschluß von Wasser Phosphorsäure-methylester-tetra-asymm.-m-xylidid (S. 1124.); in Gegenwart von Wasser erfolgt Zerfall in HCl, asymm. m-Xylidin und Phosphorsäure-tri-asymm.-m-xylidid (S. 1124) (L., *C. r.* **139**, 411; *Bl.* [3] **35**, 58, 63). — $2C_{32}H_{40}N_4ClP+PtCl_4$. Blaßrosafarbenes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 260° (L., *C. r.* **138**, 816; *Bl.* [3] **35**, 59).

Phosphorsäure-tris-[2.4-dimethyl-anilid]-[2.4-dimethyl-anil] $C_{32}H_{39}N_4P$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:P[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_3$. *B.* Als Salze dieser Verbindung werden von Lemoult, *C. r.* **138**, 815; *Bl.* [3] **35**, 59, die oben als $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_4P\cdot O\cdot NO_2$ und $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_4PCl$ formulierten Verbindungen aufgefaßt.

Kieselsäure-dichlorid-di-asymm.-m-xylidid $C_{16}H_{20}N_2Cl_2Si$ = $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2SiCl_2$. *B.* Durch Vermischen der Benzollösungen von $SiCl_4$ und asymm. m-Xylidin (Harden, *Soc.* **51**, 44). — Gleicht der analogen Anilinverbindung (S. 596).

5-Chlor-4-amino-m-xylol, 6-Chlor-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrolyse des 5-Chlor-4-benzolsulfamino-m-xylols (s. u.) (Raper, Thompson, Cohen, *Soc.* **85**, 377). — F: 39—40°.

5-Chlor-4-benzolsulfamino-m-xylol $C_{14}H_{14}O_2NClS$ = $(CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-asymm.-m-xylidid und NaOCl in Essigsäure bei 50° (R., Th., C., *Soc.* **85**, 377). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149°.

2.5.6-Trichlor-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{10}ONCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g Essigsäure-asymm.-m-xylidid mit 50 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 25 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (Mannino, di Donato, *G.* **38** II, 29). — Nädelchen (aus 2 Teilen Alkohol + 1 Teil Wasser). F: 190—192°. — Liefert beim Kochen mit $15^0/_0$iger Salzsäure Nädelchen vom Schmelzpunkt 203°.

2-Brom-4-amino-m-xylol, 3-Brom-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-4-nitro-m-xylol (Bd. V, S. 379) (Noelting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2255). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47—48°.

2-Brom-4-[4-nitro-benzalamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$ = $(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbe Nadeln. F: 182—183° (N., B., Th., *B.* **34**, 2255).

2-Brom-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONBr$ = $(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 151—152° (N., B., Th., *B.* **34**, 2255).

5-Brom-4-amino-m-xylol, 6-Brom-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von asymm. m-Xylidin (Vaubel, *J. pr.* [2] **53**, 552) in Eisessig (Noelting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2256). Man bromiert 6-Nitro-4-amino-m-xylol (S. 1129), eliminiert NH_2 durch die Diazoreaktion und reduziert (N., B., Th.). Man diazotiert 4-Nitro-5-amino-m-xylol (S. 1132), zersetzt mit Kupferbromür und reduziert

(N., B., TH.). Aus 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) und *Brom* (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **63**, 46). — *Darst.* 10 g asymm. m-Xylidin werden in 80 g konz. Salzsäure eingerührt; in die Flüssigkeit, in der sich das Hydrochlorid ausgeschieden hat, läßt man unter starker Kühlung 1 Mol.-Gew. *Brom*, gelöst in rauchender Salzsäure, eintropfen; die entstehende gelbrote Masse, wird mit konz. Salzsäure 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie weiß geworden ist (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1971; vgl. FRIES, *B.* **37**, 2344). — Prismen (aus Ligroin). F: 45° (V.), 46—47° (E. FI., WI.), 47—48° (N., *B.*, TH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (E. FI., WI.). Liefert mit salpetriger Säure in Alkohol 5-Brom-m-xylol (WROBLEWSKI, *A.* **192**, 215). — $C_8H_{10}NBr + HBr + Br_2$. *B.* Durch *Bromierung* von asymm. m-Xylidin mit 2 Mol.-Gew. *Brom* oder von bromwasserstoffsaurem 5-Brom-4-amino-m-xylol mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (FRIES, *B.* **37**, 2345; *A.* **346**, 171). Rote Tafeln. F: 134°. Verliert an der Luft *Brom*. — Verbindung von 5-*Brom*-4-amino-m-xylol mit symm.-Trinitrobenzol $C_8H_{10}NBr + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Durch Vermischen der Komponenten in alkoh. Lösung oder durch Erhitzen einer alkoh. Lösung des 2.4.6-trinitro-benzoesauren 5-*Brom*-4-amino-m-xylols (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **65**, 238). Rote Nadeln. F: 104—105°. Leicht löslich in Äther, warmem Alkohol, Benzol und Chloroform. — 2.4.6-Trinitro-benzoesaures 5-Brom-4-amino-m-xylol $C_8H_{10}NBr + C_7H_3O_8N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol), die sich zwischen 130° und 150° zersetzen. Löslich in warmem Alkohol (S., R., *Soc.* **65**, 238).

5-Brom-4-dimethylamino-m-xylol $C_{10}H_{14}NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch erschöpfende Methylierung von 5-*Brom*-4-amino-m-xylol (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1970). — Öl. Kp_{759}: 246—247° (korr.) (E. F., W.). — 2.4.6-Trinitro-benzoat $C_{10}H_{14}NBr + C_7H_3O_8N_3$. Zersetzungspunkt: 105—108° (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **85**, 236). — $2C_{10}H_{14}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Spieße. Leicht löslich in heißem Wasser (E. F., W.).

5-Brom-4-[4-nitro-benzalamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (NOELTING, *BRAUN*, THESMAR, *B.* **34**, 2256).

5-Brom-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 5-Brom-4-amino-m-xylol (VAUBEL, *J. pr.* [2] **53**, 552). — Prismen (aus Alkohol). F: 193° (V.), 196—197° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2256), 200° (korr.) (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1972).

5-Brom-4-diacetylamino-m-xylol $C_{12}H_{14}O_2NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-4-amino-m-xylol mit Essigsäureanhydrid (FRIES, *A.* **346**, 167). — Säulen (aus Methylalkohol). F: 59°. — Liefert bei kurzem Kochen mit wäßr. Alkali das Monoacetylderivat.

6-Brom-4-amino-m-xylol, 5-Brom-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine gesättigte wäßr. Lösung von Essigsäure-asymm.-m-xylidid (S. 1118) mit Bromwasser bis zur dauernden Gelbfärbung der Flüssigkeit, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und destilliert das 6-Brom-4-acetamino-m-xylol und eventuell entstandenes 2.6-Dibrom-4-acetamino-m-xylol mit Natronlauge; dann dampft man das überdestillierte Basengemisch mit Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit heißem Wasser aus, wobei das salzsaure 6-Brom-4-amino-m-xylol in Lösung geht, während das 2.6-Dibrom-4-amino-m-xylol beim Eindampfen auf dem Wasserbade die Salzsäure abgespalten hat und als Base im Rückstand zurückbleibt (GENZ, *B.* **2**, 686; **3**, 225; vgl. VAUBEL, *J. pr.* [2] **53**, 553). Man bromiert Essigsäure-asymm.-m-xylidid mit der äquimolekularen Menge *Brom* in Eisessig und trennt das als Hauptprodukt entstandene 6-*Brom*-4-acetamino-m-xylol von den in geringerer Menge erhaltenen 5- und 2-Brom-derivaten durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol, Benzol und Ligroin; durch Verseifung des 6-Brom-4-acetamino-m-xylols erhält man dann die freie Base (FRIES, *A.* **346**, 149, 172). Man führt 6-Nitro-4-amino-m-xylol durch Diazotierung und Zersetzung mit Kupferbromür in 6-Nitro-4-brom-m-xylol über und reduziert letzteres (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2253). Durch *Bromierung* von asymm. m-Xylidin in konz. Schwefelsäure (FRIES, *A.* **346**, 167). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 96—97° (G.), 97° (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1973), 99—100° (N., B., TH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G.).

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Br links, CH_3 rechts unten, NH_2 unten)

Trimethyl-[5-brom-2.4-dimethyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{17}NBrI = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)_3I$. Nadeln. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 203—204° (korr.); mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem absol. Alkohol (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1970).

6-Brom-4-[4-nitro-benzalamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbe Nadeln. F: 139° (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2253).

6-Brom-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6-*Brom*-4-amino-m-xylol mit Eisessig und Acetanhydrid (N., B., TH., *B.* **34**, 2253). Neben 5-*Brom*-4-acetamino-m-xylol und 2-Brom-4-acetamino-m-xylol beim *Bromieren* von Essigsäure-asymm.-m-xylidid mit der äquimolekularen Menge *Brom* in Eis-

essig (FRIES, *A.* **346**, 149, 172). Neben 2.6-Dibrom-4-acetamino-m-xylol beim Bromieren von Essigsäure-asymm.-m-xylidid in wäßr. Lösung mit überschüssigem Bromwasser (GENZ, *B.* **2**, 686; **3**, 225; vgl. VAUBEL, *J. pr.* [2] **53**, 552). — Blättchen. F: 168—169° (N., B., TH.), 169° (F.).

6-Brom-4-diacetylamino-m-xylol $C_{12}H_{14}O_2NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 6-Brom-4-amino-m-xylol (S. 1126) mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid (FRIES, *A.* **346**, 168). — Schiefwinklige Tafeln (aus Methylalkohol). F: 70°. — Beim Kochen mit verdünntem wäßrigem Alkali entsteht das Monoacetylderivat.

2.6-Dibrom-4-amino-m-xylol, 3.5-Dibrom-2.4-dimethylanilin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung der Acetylverbindung (GENZ, *B.* **3**, 226; JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65° (J., B.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (G.). — $C_8H_9NBr_2 + H_3PO_4$. Krystallinisch (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, Br, Br, CH_3, NH_2]

2.6-Dibrom-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{11}ONBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäure-asymm.-m-xylidid und 2 Mol.-Gew. Brom (GENZ, *B.* **3**, 226). — Krystalle. Unlöslich in Wasser.

5.6-Dibrom-4-amino-m-xylol, 5.6-Dibrom-2.4-dimethyl-anilin, 5.6-Dibrom-asymm.-m-xylidin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 6-Brom-4-amino-m-xylol und Brom in Salzsäure; die freie Base wird aus dem Hydrochlorid durch Soda in Freiheit gesetzt (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 358). Durch Bromierung von 6-Brom-4-amino-m-xylol mit Brom in Eisessig (FRIES, *A.* **346**, 168). — Nadeln (aus Petroläther). F: 40° (F.), 38° (J., BL.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (F.).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, Br, Br, CH_3, NH_2]

5.6-Dibrom-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{11}ONBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 5.6-Dibrom-4-amino-m-xylol mit Essigsäureanhydrid (FRIES, *A.* **346**, 169). — Nadeln (aus Benzol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sehr wenig in Benzin.

5.6-Dibrom-4-diacetylamino-m-xylol $C_{12}H_{13}O_2NBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 5.6-Dibrom-4-amino-m-xylol mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid (FRIES, *A.* **346**, 169). — Prismen (aus Alkohol). F: 183°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2.5.6-Tribrom-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{10}ONBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g Essigsäure-asymm.-m-xylidid durch 50 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 15 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 29). — Krystalle (aus Alkohol). F: 246—248°.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, Br, Br, Br, CH_3, $NH\cdot CO\cdot CH_3$]

5-Jod-4-amino-m-xylol, 6-Jod-2.4-dimethyl-anilin (von KERSCHBAUM, *B.* **26**, 2799, o-Jod-asymm.-m-xylidin genannt) $C_8H_{10}NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin, gelöst in Salzsäure, und 1 Mol.-Gew. Chlorjod (KERSCHBAUM, *B.* **26**, 2799). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Hydrochlorid. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, I, CH_3, NH_2]

5-Jod-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONI = (CH_3)_2C_6H_2I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 5-Jod-4-amino-m-xylol mit Essigsäureanhydrid (K., *B.* **26**, 2800). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Nitro-4-amino-m-xylol, 3-Nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-m-xylol (Bd. V, S. 379) mit alkoh. Schwefelammonium (GREVINGK, *B.* **17**, 2425; BLANKSMA, *R.* **28**, 94). Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak gesättigte alkoh. Lösung von 2.4-Dinitro-m-xylol unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2260). Entsteht auch in kleiner Menge beim Behandeln von asymm. m-Xylidin mit Salpeterschwefelsäure (GR., *B.* **17**, 2428). — Goldgelbe Nadeln. F: 78° (GR.), 80° (BL.), 81—82° (N., BR., TH.). Löslich in Alkohol, Ligroin und heißem Wasser (GR.).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NO_2, CH_3, NH_2]

2-Nitro-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-4-amino-m-xylol mit Essigsäureanhydrid (GREVINGK, *B.* **17**, 2426) oder mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (BLANKSMA, *R.* **28**, 94). — Nadeln. F: 149° (GR.), 147° (B.). — Gibt bei der Nitrierung 2.5-Dinitro-4-acetamino-m-xylol (S. 1130) (B.).

2-Nitro-4-benzamino-m-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-m-xylol mit Benzoylchlorid (ERRERA, MALTESE, *G.* **33** II, 281). — Nädelchen

(aus Alkohol). F: 236°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt bei der Nitrierung 2.5-Dinitro-4-benzamino-m-xylol (M., *G.* **39** I, 518; vgl. BLANKSMA, *R.* **28**, 92).

5-Nitro-4-amino-m-xylol, 6-Nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert Essigsäure-asymm.-m-xylidid mit 5 Teilen rauchender und 1 Teil gewöhnlicher Salpetersäure und kocht das hierbei entstandene 5-Nitro-4-acetamino-m-xylol mit konz. Salzsäure (HOFMANN, *B.* **9**, 1297) oder mit Schwefelsäure (WROBLEWSKI, *A.* **207**, 94; NOELTING, FOREL, *G.* **16**, 2677; WILLGERODT, SCHMIERER, *B.* **38**, 1473). Man nitriert Benzolsulfonsäure-asymm.-m-xylidid durch Auflösen in kalter rauchender Salpetersäure und erhitzt das entstandene 5-Nitro-4-benzolsulfamino-m-xylol mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1036). Aus 4.5-Dinitro-m-xylol mit alkoh. Ammoniak bei 180° (BLANKSMA, *R.* **25**, 181). — Orangerote Nadeln. F: 76° (WR.; N., F.; B.), 70° (WI., SCH.). — Salpetrige Säure erzeugt 7-Nitro-5-methyl-indazol (Syst. No. 3474) (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 305).

(Formel: CH_3 oben; O_2N— links, —CH_3 rechts; NH_2 unten am Benzolring)

5-Nitro-4-methylamino-m-xylol $C_9H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* 41 g Methyl-[6-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-nitrosamin (s. u.) werden mit 100 ccm Alkohol, 20 g Anilin und 30 ccm offizineller Salzsäure 14 Stunden lang gekocht (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2931). — Carminrote Platten mit grünem Oberflächenschimmer. F: 58°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

5-Nitro-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man trägt Essigsäure-asymm.-m-xylidid in eine Mischung von 1 Teil gewöhnlicher und 5 Teilen rauchender Salpetersäure ein (HOFMANN, *B.* **9**, 1297; WILLGERODT, SCHMIERER, *B.* **38**, 1473). Man trägt je 50 g Essigsäure-asymm.-m-xylidid in 250 ccm auf 5—10° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,4) ein, läßt 20 Minuten lang bei 15—20° stehen und gießt in kaltes Wasser (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 305). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 172—173° (Ho.), 172° (W., SCH.).

5-Nitro-4-benzamino-m-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Benzoesäure-asymm.-m-xylidid mit Salpetersäure (D: 1,5) (HÜBNER, *A.* **208**, 320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184,5°. — Läßt sich durch Reduktion in 4.6-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) überführen.

5-Nitro-4-[4-nitro-benzamino]-m-xylol $C_{15}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei langsamem Einfließen einer Lösung von [4-Nitro-benzoesäure]-asymm.-m-xylidid (S. 1119) in Eisessig in ein eiskaltes Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,45) und 1 Vol. Eisessig (LELLMANN, HAILER, *B.* **26**, 2763). — Krystalle (aus Eisessig). F: 139—140°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol. — Wird von salzsaurem $SnCl_2$ zu 4.6-Dimethyl-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) reduziert.

5-Nitro-4-p-toluylamino-m-xylol $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Eingießen der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung des p-Toluylsäure-asymm.-m-xylidids (BRÜCKNER, *A.* **205**, 125; HÜBNER, *A.* **210**, 333). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. — Liefert mit Sn und HCl 4.6-Dimethyl-2-p-tolyl-benzimidazol (Syst. No. 3487).

[6-Nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [6-Nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-urethan $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-2.4-dimethyl-phenylisocyanat (s. u.) und absol. Alkohol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 952). — Gelbe Prismen. F: 125—126°. Schwer löslich in siedendem Äther und kaltem Benzol, ziemlich löslich in Chloroform, löslich in siedendem Wasser.

N.N'-Bis-[6-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{18}O_5N_4 = [(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 5-Nitro-4-amino-m-xylol und 1 Mol.-Gew. Phosgen bei 130° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 949). — Gelbe Nadeln. Sublimiert bei 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

6-Nitro-2.4-dimethyl-phenylisocyanat, 6-Nitro-2.4-dimethyl-phenylcarbonimid $C_9H_8O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N:CO$. *B.* Aus 5-Nitro-4-amino-m-xylol und einem Überschuß von $COCl_2$ (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 952). — Gelbe Nadeln. F: 71—72°. Löslich in Benzol, Toluol, Äther, Chloroform und siedendem Ligroin.

5-Nitro-4-benzolsulfamino-m-xylol $C_{14}H_{14}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Auflösen von Benzolsulfonsäure-asymm.-m-xylidid (S. 1124) in kalter rauchender Salpetersäure (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1036). — F: 152—153°.

5-Nitro-4-methylnitrosamino-m-xylol, Methyl-[6-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{11}O_3N_3 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-

nitrosamin (S. 1124) wird in Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Salpetersäure (D: 1,4) nitriert (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2931). — Blaßgelbes, krystallinisches Pulver. F: 63°. Sehr leicht löslich in den meisten Solvenzien, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

6-Nitro-4-amino-m-xylol, 5-Nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch partielle Reduktion von 4.6-Dinitro-m-xylol, gelöst in alkoh. Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* **147**, 18). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. asymm. m-Xylidin in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit konz. Salpetersäure (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 265). — Orangerote Nadeln. F: 123° (F., A., M.; N., C.). Leicht löslich in siedendem Alkohol (F., A., M.). Die Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., A., M.). — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung in 6-Nitro-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 490) überführen (BAMBERGER, REBER, *B.* **40**, 2267). Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175396; *Frdl.* **8**, 713; *C.* **1906** II, 1541. — Salze: F., A., M. $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Wasser). — $2C_8H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). — Oxalat $2C_8H_{10}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln.

(Formel: Benzolring mit CH_3, O_2N, CH_3, NH_2)

6-Nitro-4-dimethylamino-m-xylol $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrobromid des 6-Nitro-4-amino-m-xylol mit Methylalkohol bei 160° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 365). — Öl. — Pikrat $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 170° bis 173° (Zers.).

6-Nitro-4-[4-methyl-benzalamino]-m-xylol $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-4-amino-m-xylols und 4-Methyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 297) in absolut-alkoholischer Lösung (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1287). — Gelbe Schuppen. F: 145°.

6-Nitro-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-4-amino-m-xylol mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Essigsäure (BLANKSMA, *R.* **26**, 92). Neben dem Diacetylderivat (s. u.) beim Erhitzen von 6-Nitro-4-amino-m-xylol mit Acetanhydrid (ERRERA, MALTESE, *G.* **33** II, 283). Entsteht neben sehr wenig 5-Nitro-4-acetamino-m-xylol beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Essigsäure-asymm.-m-xylidid in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit konz. Salpetersäure (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 266). — Nadeln. Monoklin (LA VALLE, *G.* **33** II, 283). F: 159° (E., M.), 159—160° (GREVINGK, *B.* **17**, 2425), 160° (BL.). Schwer löslich in Wasser, besser in Benzol, leicht löslich in Alkohol (E., M.). — Löst sich in der Kälte nicht in Alkali; erst nach mehrtägigem Stehen erfolgt geringe Verseifung (KLEEMANN, *B.* **19**, 337). Gibt bei der Nitrierung 5.6-Dinitro-4-acetamino-m-xylol (BL.).

6-Nitro-4-diacetylamino-m-xylol $C_{12}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 6-Nitro-4-amino-m-xylol mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (AHRENS, *A.* **271**, 16; ERRERA, MALTESE, *G.* **33** II, 284). — Tafeln. Triklin pinakoidal (LA VALLE, *G.* **33** II, 284; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 672). F: 115° (A.; E., M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol (E., M.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 6-Nitro-4-amino-isophthalsäure und ein Gemenge von 6-Nitro-4-amino-m-toluylsäure ($CO_2H = 1$), 4-Nitro-6-amino-m-toluylsäure und deren Monoacetylprodukten (E., M., *G.* **35** II, 370).

6-Nitro-4-benzamino-m-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-4-amino-m-xylol mit Benzoylchlorid (ERRERA, MALTESE, *G.* **33** II, 281). — Nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 200°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol.

[5-Nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [5-Nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-urethan $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei vorsichtigem Eintragen von 5-Nitro-2.4-dimethyl-phenylisocyanat (s. u.) in absol. Alkohol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 953). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und siedendem Wasser.

N.N'-Bis-[5-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{18}O_5N_4 = [(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen von 5-Nitro-2.4-dimethyl-phenylisocyanat (s. u.) und 6-Nitro-4-amino-m-xylol in Benzol auf dem Wasserbade (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 949). — Weiße Nadeln. Sublimiert, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

5-Nitro-2.4-dimethyl-phenylisocyanat, 5-Nitro-2.4-dimethyl-phenylcarbonimid $C_9H_8O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N:CO$. *B.* Durch Einw. eines Überschusses von Phosgen auf 6-Nitro-4-amino-m-xylol (V., *Bl.* [3] **21**, 953). — Erstarrt bei 0°. Kp_{67}: 212—214°.

6-Nitro-4-benzolsulfamino-m-xylol $C_{14}H_{14}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-4-amino-m-xylol beim Kochen mit Benzolsulfochlorid und Pyridin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 1296). — Farblose prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 148,5°.

6-Nitro-4-[benzolsulfonyl-methyl-amino]-m-xylol $C_{15}H_{16}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-4-benzolsulfamino-m-xylol in absol. Alkohol durch Methylierung mit CH_3I und NaOH (Mo., Mi., *Soc.* **89**, 1297). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 185—186°.

6-Nitro-4-[p-toluolsulfamino]-m-xylol $C_{15}H_{16}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-4-amino-m-xylol mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (Mo., Mi., *Soc.* **91**, 363). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

6-Nitro-4-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-m-xylol $C_{16}H_{18}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-4-[p-toluolsulfamino]-m-xylol mit CH_3I und Soda in Alkohol (Mo., Mi., *Soc.* **91**, 364). — Farblose prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 135—136°.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-N'-[x-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{18}H_{23}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung des N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamins (S. 1123) mit konz. Salpetersäure (Senier, Goodwin, *Soc.* **78**, 256). — Braungelbe Krystalle. F: 152—154°.

Phosphorsäure-tris-[x-nitro-2.4-dimethyl-anilid] $C_{24}H_{27}O_7N_6P = [(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH]_3PO$. *B.* Aus dem Phosphorsäure-tri-asymm.-m-xylidid durch HNO_3 in Eisessiglösung (Michaelis, Herbst, *A.* **326**, 252). — Rotbraune Nadeln.

5-Brom-6-nitro-4-amino-m-xylol, 6-Brom-5-nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von 6-Nitro-4-amino-m-xylol (S. 1129) (Noelting, Braun, Thesmar, *B.* **34**, 2257). — Gelbe Krystalle. F: 66—67°.

2.5-Dinitro-4-amino-m-xylol, 3.6-Dinitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dinitro-4-acetamino-m-xylol durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° (Blanksma, *R.* **28**, 94). Beim Erhitzen des 2.5-Dinitro-4-benzamino-m-xylols mit konz. H_2SO_4 auf 120° (Maltese, *G.* **38** I, 519). — Krystalle (aus alkoholhalt. Wasser). F: 145° (B.; M.). — Eliminierung der Aminogruppe durch Diazotierung und Eintragen der Diazoverbindung in kochenden Alkohol liefert 2.5-Dinitro-m-xylol (B.).

2.5-Dinitro-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-acetamino-m-xylol durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) (Blanksma, *R.* **26**, 94). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 233°. — Wird durch konz. Schwefelsäure verseift zu 2.5-Dinitro-4-amino-m-xylol.

2.5-Dinitro-4-benzamino-m-xylol $C_{15}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim vorsichtigen Eintragen von 2-Nitro-4-benzamino-m-xylol in Salpetersäure (D: 1,48) (Maltese, *G.* **38** I, 518). — Weiße Blättchen. F: 244°. Ziemlich löslich in 93%igem Alkohol.

2.6-Dinitro-4-amino-m-xylol, 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Trinitro-m-xylol mit alkoh. Schwefelammonium (Bussenius, Eisenstuck, *A.* **113**, 165; Beilstein, *A.* **133**, 45; Luhmann, *A.* **144**, 277). — Gelbe Nadeln. F: 191—192° (Bu., Ei.). Wenig löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ (Bu., Ei.). — Wird durch Schwefelammonium bei 100° in 2-Nitro-4.6-diamino-m-xylol verwandelt (Miolati, Lotti, *G.* **27** I, 296). — $C_8H_9O_4N_3 + HCl$. Rein weiß. Verliert schon an der Luft die gesamte Salzsäure (Bu., Ei.).

5.6-Dinitro-4-amino-m-xylol, 5.6-Dinitro-2.4-dimethyl-anilin, 5.6-Dinitro-asymm.-m-xylidin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Blanksma, *R.* **26**, 94. — *B.* Beim Kochen des entsprechenden Acetylderivats mit alkoholischer (Klages, *B.* **29**, 313) oder konz. Schwefelsäure (Bl., *R.* **25**, 181; **26**, 93). — Gelbe Nadeln. F: 115° (Kl.), 120° (Bl.). Leicht löslich in Alkohol (Kl.).

5.6-Dinitro-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 50 g Essigsäure-asymm.-m-xylidid (S. 1118), gelöst in 100 g Schwefelsäure, in das abgekühlte Gemisch aus 50 g konz. Salpetersäure und 50 g Schwefelsäure (Klages, *B.* **29**, 312). Aus 5-Nitro-4-acetamino-m-xylol durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (Blanksma, *R.* **25**, 180; **28**, 92). Durch Nitrierung von 6-Nitro-4-acetamino-m-xylol mit Salpetersäure (D: 1,52) oder mit Salpeterschwefelsäure (Bl., *R.* **28**, 92). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217° (Bl., *R.* **25**, 180; **28**, 92), 226° (Kl.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform (Kl.). — Läßt sich durch Verseifung und Elimination der Aminogruppe in 4.5-Dinitro-m-xylol verwandeln (Bl.).

N-[x-Nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-N'-[x.x-dinitro-2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{18}H_{21}O_6N_5 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO_2$. *B.* Beim

Lösen von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamin (S. 1123) in kalter konz. Salpetersäure (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 256). — Orangegelbes Pulver. F: 191—192°.

N.N' - Bis - [x.x - dinitro - 2.4 - dimethyl - phenyl] - äthylendiamin $C_{18}H_{20}O_8N_6$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamin (S. 1123) mit konz. Salpetersäure in Eisessiglösung (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 255). — Krystalle. F: 220°.

2.5.6-Trinitro-4-methylnitramino-m-xylol, Methyl-[3.5.6-trinitro-2.4-dimethyl-phenyl]-nitramin $C_9H_9O_8N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. CH_3I und trägt das so gewonnene Gemisch von Mono- und Dimethyl-asymm.-m-xylidin langsam in konz. Salpetersäure (D: 1,52) ein (BLANKSMA, *R.* **21**, 334). — Farblose Krystalle. F: 134°.

[Formel: Benzolring mit CH_3, NO_2, CH_3, $N(NO_2) \cdot CH_3$, O_2N, O_2N]

11. ***5-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 5-Amino-m-xylol, 3.5-Dimethyl-anilin, symm. m-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-m-xylol mit Zinn und Salzsäure (WROBLEWSKI, *A.* **207**, 95) oder Eisen und Essigsäure (TÖHL, *B.* **18**, 362; NOYES, *Am.* **20**, 801). Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-oxim-(5) (Bd. VII, S. 61) durch 4-stdg. Erhitzen mit der 15-fachen Menge 20%iger Salzsäure auf 170° (WOLFF, *A.* **322**, 381). — Öl, das noch bei —20° flüssig bleibt (W.). Kp: 220—221° (korr.) (W.), 222° (T.). D°: 0,9935 (W.). — Das salzsaure Salz liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 300—320° unter Druck hauptsächlich 3.4.5-Trimethyl-anilin (NOELTING, FOREL, *B.* **19**, 2681; LIMPACH, *B.* **21**, 643). — $C_8H_{11}N + HCl$. Nadeln. Sublimierbar (W.). — $2C_8H_{11}N + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln (W.). — $C_8H_{11}N + HNO_3$. Nadeln. 100 Tle. Wasser von 13° lösen 4,66 Tle. Salz (W.). — $2C_8H_{11}N + H_3PO_4$. Krystallinisch. Geht beim Schütteln mit Äther oder Kochen mit Wasser vollständig in $C_8H_{11}N + H_3PO_4$ über (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244). — $C_8H_{11}N + H_3PO_4$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (R., SCH.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, H_2N]

Dimethyl-symm.-m-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-ammoniumjodid durch Überführen in die quartäre Base und Destillieren (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **24**, 563 Anm.). — Flüssig. Kp: 226,5—227,5°.

Trimethyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{18}NI = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* 20 g symm. m-Xylidin, 70 g Methyljodid, 47 g Soda und 500 g Wasser werden am Rückflußkühler erhitzt (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **24**, 563 Anm.). — Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Dibenzyl-symm.-m-xylidin $C_{22}H_{23}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus symm. m-Xylidin durch Benzylieren (BAYER & Co., D. R. P. 125580; *Frdl.* **6**, 257; *C.* **1901** *II*, 1189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. — Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: B. & Co.

Ameisensäure-symm.-m-xylidid, Form-symm.-m-xylidid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CHO$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 76,5° (LIMPACH, *B.* **21**, 643).

Essigsäure-symm.-m-xylidid, Acet-symm.-m-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus symm. m-Xylidin in Eisessig durch die äquivalente Menge Acetylchlorid (WROBLEWSKI, *A.* **207**, 96). Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-oxim-(5) (Bd. VII, S. 61) beim Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid (WOLFF, *A.* **322**, 382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144,5° (W.), 140,5° (NOELTING, FOREL, *B.* **16**, 2678), 138° (TÖHL, *B.* **19**, 362).

Zimtsäure-symm.-m-xylidid $C_{17}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Cinnamoylchlorid (Bd. IX, S. 587) und symm. m-Xylidin in verd. Kalilauge (EDELEANU, ZAHARIA, *Bulet.* **3**, 82).

N.N'-Bis-[3.5-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-phenylisocyanat (s. u.) und symm. m-Xylidin (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1089). — Nadeln (aus Eisessig). F: 250—251°.

3.5-Dimethyl-phenylisocyanat, 3.5-Dimethyl-phenylcarbonimid $C_9H_9ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N{:}CO$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-benzoldiazoniumsulfat, Kupferpulver und Kaliumcyanat (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1089). — Kp: 205°.

4-Chlor-5-amino-m-xylol, 2-Chlor-3.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben wenig 4.x-Dichlor-5-amino-m-xylol bei der Reduktion von 4-Chlor-5-nitro-m-xylol mit Zinn + Salzsäure (KLAGES, *B.* **29**, 311). — Erstarrt in der Kälte. Kp: 251°.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, H_2N, Cl]

Benzoylderivat $C_{15}H_{14}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 128° (K.).

4.x-Dichlor-5-amino-m-xylol, 2.x-Dichlor-3.5-dimethyl-anilin $C_8H_9NCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben 4-Chlor-5-amino-m-xylol bei der Reduktion von 4-Chlor-5-nitro-m-xylol mit Zinn + Salzsäure (KLAGES, *B.* **29**, 312). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72°. Kp: 265—266°.

Benzoylderivat $C_{15}H_{13}ONCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 158° (K.).

2.4.6-Tribrom-5-amino-m-xylol, 2.4.6-Tribrom-3.5-dimethyl-anilin, 2.4.6-Tribrom-symm.-m-xylidin $C_8H_8NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus symm. m-Xylidin mit 6 At.-Gew. Brom in Eisessig (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 355). — Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 195°. Fast unlöslich in Alkohol.

2.4.6-Tribrom-5-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{10}ONBr_3 = (CH_3)_2C_6Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2.4.6-Tribrom-5-amino-m-xylol mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (BL., *C.* **1909** II, 1219). — Krystalle. F: 258°. Schwer löslich in Alkohol.

2-Nitroso-5-dimethylamino-m-xylol (von v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 565, 2-Nitroso-1.3.5-dimethyl-m-xylidin genannt) $C_{10}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Dimethyl-symm.-m-xylidin (S. 1131) und Nitrit in salzsaurer Lösung (NOELTING, *B.* **24**, 563 Anm.; v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 565). — Die freie Base bildet grüne gelbstichige Nadeln (aus verd. Alkohol), bezw. grüne Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 104° (v. PECH., NOLD). — Reagiert nicht mit Diazomethan (v. PECH., NOLD). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (NOE.).

2-Nitroso-5-äthylamino-m-xylol $C_{10}H_{14}ON_2$ (Formel I) ist desmotrop mit m-Xylochinon-äthylimid-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. VII, S. 657.

I. $C_2H_5 \cdot HN \cdot C_6H_2(CH_3)(NO)(CH_3)$ II. $C_2H_5 \cdot N{:}C_6H_2(CH_3)({:}N \cdot OH)(CH_3)$

4-Nitro-5-amino-m-xylol, 2-Nitro-3.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Tl. symm. m-Xylidin in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure von 40° Bé in dem doppelten Gewichte H_2SO_4 (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2679). — Gelbe Nadeln. F: 54°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

2.4-Dinitro-5-amino-m-xylol, 2.4-Dinitro-3.5-dimethyl-anilin (von BLANKSMA, *R.* **25**, 176, 2.6-Dinitro-symm.-m-xylidin genannt) $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-m-xylol bei 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 110° (BLANKSMA, *R.* **25**, 174). — F: 94°. — Durch Bromierung in essigsaurer Lösung entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-5-amino-m-xylol (S. 1133).

2.4-Dinitro-5-methylamino-m-xylol $C_9H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-m-xylol mit Methylamin in Alkohol bei 170° (B., *R.* **25**, 172). — Gelbrote Krystalle. F: 127°. — Brom in Eisessig erzeugt 6-Brom-2.4-dinitro-5-methylamino-m-xylol (S. 1133). Mit Salpetersäure (D: 1,52) entsteht 2.4.6-Trinitro-5-methylnitramino-m-xylol (S. 1134).

4.6-Dinitro-5-amino-m-xylol, 2.6-Dinitro-3.5-dimethyl-anilin (von BLANKSMA, *R.* **25**, 175, 4.6-Dinitro-symm.-m-xylidin genannt) $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5.6-Trinitro-m-xylol beim 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 110° im Rohr (B., *R.* **25**, 175; **28**, 93). — Gelbe Krystalle. F: 101°. — Durch Bromierung in essigsaurer Lösung entsteht 2-Brom-4.6-dinitro-5-amino-m-xylol (S. 1133) (B., *R.* **25**, 175). Liefert bei Elimination der Aminogruppe durch Diazotierung und darauffolgendes Erhitzen mit Äthylalkohol 4.6-Dinitro-m-xylol (Bd. V, S. 380) (B., *R.* **28**, 93).

4.6-Dinitro-5-methylamino-m-xylol $C_9H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5.6-Trinitro-m-xylol mit Methylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (B., *R.* **25**, 170). — Gelbe Krystalle. F: 85°. — Liefert mit HNO_3 2.4.6-Trinitro-5-methylnitramino-m-xylol. Mit Brom in Eisessig entsteht 2-Brom-4.6-dinitro-5-methylamino-m-xylol (S. 1133).

6-Chlor-2.4-dinitro-5-amino-m-xylol, 6-Chlor-2.4-dinitro-3.5-dimethyl-anilin (von BLANKSMA, *R.* **25**, 179, 4-Chlor-2.6-dinitro-symm.-m-xylidin genannt) $C_8H_8O_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-2.4.5-trinitro-m-xylol mit alkoh. Ammoniak im Wasserbad (B., *R.* **25**, 179). — Gelbe Krystalle. F: 186°.

6-Chlor-2.4-dinitro-5-methylamino-m-xylol $C_9H_{10}O_4N_3Cl = (CH_3)_2C_6Cl(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4.5-trinitro-m-xylol und Methylamin in Alkohol (B., *R.* **25**, 179). — Gelbe Nädelchen. F: 157°.

6-Chlor-2.4-dinitro-5-methylnitramino-m-xylol, Methyl-[6-chlor-2.4-dinitro-3.5-dimethyl-phenyl]-nitramin $C_9H_9O_6N_4Cl = (CH_3)_2C_6Cl(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dinitro-5-methylamino-m-xylol und Salpetersäure (D: 1,52) (B., *R.* **25**, 179). — Farblose Krystalle. F: 102°.

6-Brom-2.4-dinitro-5-amino-m-xylol, 6-Brom-2.4-dinitro-3.5-dimethyl-anilin (von BLANKSMA, *R.* **25**, 176, **4-Brom-2.6-dinitro-symm.-m-xylidin** genannt) $C_8H_8O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-5-amino-m-xylol und Brom (B., *R.* **25**, 176). Aus 4-Brom-2.5.6-trinitro-m-xylol mit alkoh. Ammoniak im Wasserbade (B.). Aus 4.5-Dibrom-2.6-dinitro-m-xylol mit alkoh. Ammoniak bei 180° (B.). — F: 186°.

(Formel: CH_3; Br; NO_2; H_2N; CH_3; NO_2)

6-Brom-2.4-dinitro-5-methylamino-m-xylol $C_9H_{10}O_4N_3Br = (CH_3)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-5-methylamino-m-xylol und Brom in Eisessig (B., *R.* **25**, 172). Aus 6-Brom-2.4.5-trinitro-m-xylol und Methylamin in Alkohol (B., *R.* **25**, 173). Aus 5.6-Dibrom-2.4-dinitro-m-xylol und Methylamin in Alkohol (B., *R.* **25**, 174). — F: 175°.

6-Brom-2.4-dinitro-5-methylnitramino-m-xylol, Methyl-[6-brom-2.4-dinitro-3.5-dimethyl-phenyl]-nitramin $C_9H_9O_6N_4Br = (CH_3)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2.4-dinitro-5-methylamino-m-xylol und Salpetersäure (D: 1,52) (B., *R.* **25**, 172). — F: 152°.

2-Brom-4.6-dinitro-5-amino-m-xylol, 4-Brom-2.6-dinitro-3.5-dimethyl-anilin (VON BLANKSMA, *R.* **25**, 175, **2-Brom-4.6-dinitro-symm.-m-xylidin** genannt) $C_8H_8O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dinitro-5-amino-m-xylol in essigsaurer Lösung und Brom (B., *R.* **25**, 175). Aus 2.5-Dibrom-4.6-dinitro-m-xylol mit NH_3 bei 150° (B.). — Gelbe Krystalle. F: 183°.

(Formel: CH_3; O_2N; Br; H_2N; CH_3; NO_2)

2-Brom-4.6-dinitro-5-methylamino-m-xylol $C_9H_{10}O_4N_3Br = (CH_3)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-5-methylamino-m-xylol und Brom in essigsaurer Lösung (B., *R.* **25**, 170). Aus 2.5-Dibrom-4.6-dinitro-m-xylol und Methylamin in alkoh. Lösung bei 170° (B., *R.* **25**, 172). — Rotgelbe Krystalle. F: 146°.

2-Brom-4.6-dinitro-5-methylnitramino-m-xylol, Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-3.5-dimethyl-phenyl]-nitramin $C_9H_9O_6N_4Br = (CH_3)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-4.6-dinitro-5-methylamino-m-xylol und Salpetersäure (D: 1,52) (B., *R.* **25**, 170). — Farblose Krystalle. F: 103°.

2.4.6-Trinitro-5-amino-m-xylol, 2.4.6-Trinitro-3.5-dimethyl-anilin, 2.4.6-Trinitro-symm.-m-xylidin $C_8H_8O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 493) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (BLANKSMA, *R.* **21**, 329). Aus 5-Brom-2.4.6-trinitro-m-xylol mit alkoh. Ammoniak bei 130° (B., *R.* **25**, 374). — Gelbe Krystalle. F: 206°.

(Formel: CH_3; O_2N; NO_2; H_2N; CH_3; NO_2)

2.4.6-Trinitro-5-methylamino-m-xylol $C_9H_{10}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-5-methoxy-m-xylol (Bd. VI, S. 493) und 33%iger Methylaminlösung in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **21**, 330). Aus 5-Brom-2.4.6-trinitro-m-xylol mit Methylamin in alkoh. Lösung (B., *R.* **25**, 374). — Gelbe Krystalle. F: 164° (B., *R.* **21**, 330), 165° (B., *R.* **25**, 374). — Liefert beim Nitrieren 2.4.6-Trinitro-5-methylnitramino-m-xylol (S. 1134).

2.4.6-Trinitro-5-äthylamino-m-xylol $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-5-methoxy-m-xylol und Äthylamin in Alkohol (B., *R.* **21**, 331). — F: 122°.

2.4.6-Trinitro-5-anilino-m-xylol, 2.4.6-Trinitro-3.5-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4.6-trinitro-m-xylol und Anilin bei 130° (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **26**, 2047). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°.

2.4.6-Trinitro-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylamin $C_{16}H_{16}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2 g 5-Brom-2.4.6-trinitro-m-xylol mit 2 g symm. m-Xylidin in 25 ccm Alkohol bei 150—160° (BLANKSMA, *R.* **25**, 374). — Goldgelbe Krystalle. F: 209°. Schwer löslich in Alkohol.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylamin $C_{16}H_{13}O_{12}N_7 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3\cdot NH\cdot C_6(NO_2)_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylamin mit Salpetersäure (D: 1,52) + Schwefelsäure (B., *R.* **25**, 374). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 222°.

2.4.6-Trinitro-5-methylnitramino-m-xylol, Methyl-[2.4.6-trinitro-3.5-dimethyl-phenyl]-nitramin $C_9H_9O_8N_5 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 2.4.6-Trinitro-5-methylamino-m-xylol (S. 1133) (BLANKSMA, *R.* **21**, 331) oder von 2.4-Dinitro-5-methylamino-m-xylol (S. 1132) (B., *R.* **25**, 172) mit Salpetersäure (D: 1,52). — Farblose Krystalle. F: 181° (Zers.).

2.4.6-Trinitro-5-äthylnitramino-m-xylol, Äthyl-[2.4.6-trinitro-3.5-dimethyl-phenyl]-nitramin $C_{10}H_{11}O_8N_5 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von 2.4.6-Trinitro-5-äthylamino-m-xylol (S. 1133) mit Salpetersäure (D: 1,52) (B., *R.* **21**, 331). — Farblose Krystalle. F: 85°.

12. ***Derivate von Amino-1.3-dimethyl-benzolen mit ungewisser Stellung der Aminogruppe.***

4-Fluor-x-thionylamino-m-xylol $C_8H_8ONFS = (CH_3)_2C_6H_2F \cdot N:SO$. *B.* Durch Reduktion von 4-Fluor-x-nitro-m-xylol und Erhitzen des hierbei entstandenen 4-Fluor-x-amino-m-xylols mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, *A.* **274**, 236). — Öl. Kp_{45}: 142—144°. Leicht löslich in Petroläther, Alkohol oder Benzol.

4.6-Dichlor-2 oder 5-amino-m-xylol $C_8H_9NCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.6-Dichlor-2 oder 5-nitro-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 379), gelöst in Alkohol, mit salzsaurem $SnCl_2$ (CLAUS, RUNSCHKE, *J. pr.* [2] **42**, 119). — Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_8H_9NCl_2 + HCl$. Nadeln. — $2C_8H_9NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braunes Pulver.

13. ***1¹-Amino-1.3-dimethyl-benzol, ω-Amino-m-xylol, m-Tolubenzylamin, m-Xylylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch gleicher Mengen ω-Brom-m-xylol (Bd. V, S. 374) und Phthalimidkalium auf 180—200° und spaltet das entstandene N-m-Tolubenzyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit konz. Salzsäure bei 180° bis 200° (BRÖMME, *B.* **21**, 2701). Aus m-Tolyl-nitromethan (Bd. V, S. 378) mit Sn + HCl (HEILMANN, *B.* **23**, 3165). Entsteht neben Di- und Tri-m-tolubenzyl-amin beim Erhitzen von ω-Chlor-m-xylol (Bd. V, S. 373) mit alkoh. Ammoniak auf 116° (PIEPER, *A.* **151**, 129). Durch Reduktion von m-Toluylsäure-nitril (Bd. IX, S. 477) mit Natrium + Alkohol (SOMMER, *B.* **33**, 1074). — Stark nach Heringslake riechendes Öl. Kp: 196° (P.), 198—199° (S.); Kp_{753}: 201—202° (B.); $Kp_{750,5}$: 205—205,5°; D_0^0: 0,9809, D_0^{20}: 0,9654 (KONOWALOW, Ж. **31**, 263; *C.* **1899** I, 1238). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (P.). Zieht aus der Luft begierig CO_2 an (P.). — $C_8H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 208° (S.) — **Sulfat.** F: 248° (Zers.) (S.). — **Oxalat** $2C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Blättchen. F: 172° (B.). — **Pikrat.** F: 156° (B.). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3 + H_2O$ (K.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + HgCl_2$. F: 184° (S.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. F: 212° (B.), 214° (H.). Unlöslich in Alkohol und Äther (K.).

Di-m-tolubenzyl-amin, 3.3'-Dimethyl-dibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben m-Tolubenzylamin und Tri-m-tolubenzyl-amin beim Erhitzen von ω-Chlor-m-xylol (Bd. V, S. 373) mit alkoh. Ammoniak auf 116° (PIEPER, *A.* **151**, 131). — Nach Heringslake riechendes Öl. Zersetzt sich oberhalb 210°. Leichter als Wasser und darin unlöslich. — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Nadeln. F: 198°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{19}N + HBr$. F: 195—196°.

Tri-m-tolubenzyl-amin, 3.3'.3''-Trimethyl-tribenzylamin $C_{24}H_{27}N = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_3N$. *B.* Neben m-Tolubenzylamin und Di-m-tolubenzyl-amin beim Erwärmen von ω-Chlor-m-xylol (Bd. V, S. 373) mit alkoh. Ammoniak (JANNASCH, *A.* **142**, 303; PIEPER, *A.* **151**, 130). — Öl. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; nicht flüchtig; wird von Bromwasser in m-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 296) und Di-m-tolubenzyl-amin zerlegt (P.). — $C_{24}H_{27}N + HCl$. Nadeln. F: 212° (P.), 203—204° (J.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol; zerfällt beim Erhitzen im trocknen Salzsäurestrome in ω-Chlor-m-xylol und Di-m-tolubenzyl-amin (P.). — $C_{24}H_{27}N + HNO_3$. F: 122° (J.).

Acetyl-m-tolubenzylamin $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2,5 g m-Tolubenzylamin und 2 g Essigsäureanhydrid (BRÖMME, *B.* **21**, 2704). — Flüssig. Kp: 235—240°.

Benzoyl-m-tolubenzylamin $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von m-Tolubenzylamin und Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (BRÖMME, *B.* **21**, 2704). — Blättchen (aus Alkohol). F: 69°. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol.

Phthalsäure-mono-m-tolubenzylamid, N-m-Tolubenzyl-phthalamidsäure $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Kochen von N-[m-Tolubenzyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit der berechneten Menge Natronlauge (B., *B.* **21**, 2700). — Nadeln. F: 131°. — $AgC_{16}H_{14}O_3N$. Niederschlag. Leicht löslich in heißem Wasser.

m-Tolubenzyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von salzsaurem m-Tolubenzylamin und Kaliumcyanat auf dem Wasserbade (B., *B.* **21**, 2703). — Nadeln. F: 148°.

N-Phenyl-N'-m-tolubenzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen von m-Tolubenzylamin und Phenylisocyanat (B., *B.* **21**, 2703). — Nadeln. F: 131°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig.

N.N'-Di-m-tolubenzyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus m-Tolubenzylamin und Phosgen in äther. Lösung (B., *B.* **21**, 2703). — Nadeln. F: 137°.

m-Tolubenzyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem m-Tolubenzylamin und Rhodankalium (B., *B.* **21**, 2702). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 112°.

N.N'-Di-m-tolubenzyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von m-Tolubenzylamin mit CS_2 mit oder ohne Zusatz von Kalilauge (B., *B.* **21**, 2702). — Nadeln. F: 97°.

m-Tolubenzyl-isothiocyanat, m-Tolubenzyl-senföl $C_9H_9NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N{:}CS$. *B.* Durch Eindampfen einer alkoh. Lösung von m-Tolubenzylamin mit CS_2 auf dem Wasserbade und Destillieren des Rückstandes mit Quecksilberchlorid (B., *B.* **21**, 2702). — Flüssig.

4-Nitro-1¹-amino-m-xylol, 4-Nitro-3-methyl-benzylamin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt N-Oxymethyl-phthalimid (Syst. No. 3211) in 2-Nitro-toluol, gelöst in konz. Schwefelsäure, ein, läßt einige Tage stehen und kocht das hierbei entstandene N-[4-Nitro-3-methyl-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Wasser (Tscherniac, D.R.P. 134979; *C.* **1902 II**, 1084). — Hellgelbes Öl; erstarrt bei tiefer Temperatur. Kp_{12}: 169—170°.

$CH_2 \cdot NH_2$, CH_3, NO_2 (Strukturformel)

14. ***2-Amino-1,4-dimethyl-benzol, eso-Amino-p-xylol, 2.5-Dimethyl-anilin, p-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr kleiner Menge, beim Anwärmen von p-Xylol mit salzsaurem Hydroxylamin und $AlCl_3$ (Graebe, *B.* **34**, 1780). Beim Reduzieren von eso-Nitro-p-xylol (Bd. V, S. 387) mit Eisenfeile und Essigsäure (Schaumann, *B.* **11**, 1537) oder Zinn und Salzsäure (Jannasch, *A.* **176**, 55).

CH_3, NH_2, CH_3 (Strukturformel)

Isolierung aus Handelsxylidin [gewonnen durch Nitrierung des Rohxylols (Bd. V, S. 360) und Reduktion des Gemisches der Nitroxylole]. Man sättigt Rohxylidin mit SO_2, hierbei bleibt nur p-Xylidin unverändert, während die Isomeren mit SO_2 krystallinische Verbindungen eingehen; man preßt von diesen ab und erhitzt das abgetrennte Öl zur Entfernung der schwefligen Säure für sich oder mit Wasser (Bornstein, Kleemann, D.R.P. 56322; *Frdl.* **3**, 1001). — Man gießt 1 Mol.-Gew. käufliches Rohxylidin langsam in rauchende Schwefelsäure (1 Mol.-Gew. SO_3 enthaltend), erwärmt nötigenfalls und gießt nach dem Erkalten in Wasser, wobei 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) ausfällt. Das Filtrat neutralisiert man mit Kalk, versetzt die Lösung mit Soda und verdunstet zur Krystallisation. Man destilliert das ausgeschiedene Natriumsalz der 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923), wobei es unter Bildung von p-Xylidin zerfällt (Noelting, Witt, Forel, *B.* **18**, 2664; Witt, D.R.P. 34854; *Frdl.* **1**, 19). — Man scheidet aus käuflichem Rohxylidin mit Essigsäure zunächst das asymm. m-Xylidin als krystallisiertes Acetat ab und setzt dann zur Mutterlauge Salzsäure, worauf im Verlauf von einigen Tagen salzsaures p-Xylidin auskrystallisiert (Limpach, D.R.P. 39947; *Frdl.* **1**, 19; vgl. Hodgkinson, Limpach, *Soc.* **77**, 65). Zur völligen Reinigung führt man das p-Xylidin zweckmäßig in sein Benzalderivat (S. 1137) über, das durch Abpressen und Umkrystallisieren gereinigt und durch Mineralsäure wieder in Benzaldehyd und p-Xylidin zerlegt wird (Bayer & Co., D.R.P. 71969; *Frdl.* **3**, 20).

Ölige Flüssigkeit, die sich allmählich an der Luft gelb färbt (Schaumann, *B.* **11**, 1537). Erstarrt in großer Kälte zu Tafeln und schmilzt dann bei +15,5° (Michael, *B.* **26**, 39). Kp_{762}: 213,5° (unkorr.) (Michael); Kp_{739}: 215° (korr.) (Noe., Witt, Fo.). $D_4^{21,3}$: 0,9790 (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218). Ziemlich löslich in heißem Wasser (Schaumann, *B.* **11**, 1537). $n_\alpha^{21,3}$: 1,55329; $n_D^{21,3}$: 1,55914; $n_\gamma^{21,3}$: 1,58803 (Brühl). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 20°: $9,63 \times 10^{-10}$ (berechnet aus dem durch Farbveränderung von Methylorange ermittelten Grade der Hydrolyse des Hydrochlorids) (Veley, *Soc.* **93**, 2130). — p-Xylidin wird von Chromsäuregemisch (Noe., Witt, Fo., *B.* **18**, 2667) oder bei der Destillation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (Carstanjen, *J. pr.* [2] **23**, 428) zu p-Xylochinon (Bd. VII, S. 658) oxydiert. p-Xylidin liefert bei Behandlung mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig oder mit der theoretischen Menge Bromid-Bromat in saurer Lösung 3.5-Dibrom-2-amino-p-xylol (Noe., Kohn, *B.* **16**, 142).

Trägt man in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. p-Xylidin und 1 Mol.-Gew. seines salzsauren Salzes eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit ein und erwärmt die entstandene Diazoaminoverbindung mit 1 Mol.-Gew. p-Xylidin unter Zusatz einer geringen Menge seines salzsauren Salzes auf ca. 50°, so erhält man 4-Amino-2.5.2'.5'-tetramethyl-azobenzol (Syst. No. 2174) (Noe., Fo., *B.* **18**, 2682, 2685). Erwärmt man p-Xylidin mit Äthylnitrit und Chlorwasserstoff in absol. Alkohol, so entsteht p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) und Äthyl-[2.5-dimethylphenyl]-äther (Noe., Witt, Fo.). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure auf die Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Xylidin in überschüssiger konz. Schwefelsäure entsteht 5-Nitro-2-amino-p-xylol (Noe., Witt, Fo., *B.* **18**, 2667). Salzsaures p-Xylidin liefert beim Kochen mit Benzol und Thionylchlorid Thionyl-p-xylidin (Michaelis, *A.* **274**, 237). p-Xylidin wird durch konz. Schwefelsäure bei 230° oder durch rauchende Schwefelsäure bei niedriger Temperatur in 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) übergeführt (Noe., Kohn, *B.* **19**, 141; vgl. Noe., Witt, Fo., *B.* **18**, 2664). p-Xylidin gibt beim langsamen Erwärmen mit Arsensäure auf 170—200° 4-Amino-2.5-dimethyl-phenylarsinsäure $(CH_3)_2C_6H_2(NH_2)\cdot AsO(OH)_2$ (Syst. No. 2325) (Benda, Kahn, *B.* **41**, 1676). Liefert beim Kochen mit Methyljodid, Soda und Wasser Dimethyl-p-xylidin (Paul, *Z. Ang.* **10**, 21). Dieses entsteht auch durch 1-stdg. Erhitzen von 40 g p-Xylidin mit 54 g Dimethylsulfat auf 145° (Bielecki, Koleniew, *C.* **1908** II, 877). Durch 9-stdg. Erhitzen von 40 g p-Xylidin mit 130 g Dimethylsulfat auf 150—180° und Erhitzen des ausgeätherten Produktes bis auf ca. 191° entsteht unter SO_2-Entwicklung eine Verbindung $(C_{10}H_7O_2NS)_x$ [weiße Nadeln aus Wasser, zersetzt sich von 278° ab; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser] (Bie., Kol.). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Xylidin mit Methylalkohol auf 300—320° entsteht in der Hauptsache 5-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol (Pseudocumidin, S. 1150) (Noe., Fo., *B.* **18**, 2680). Behandlung von p-Xylidin mit Methylalkohol und Schwefelsäure: Paul, *Z. Ang.* **10**, 21. Bei 8-stdg. Schütteln von p-Xylidin mit Wasser und 40%iger Formaldehydlösung entsteht Methylen-di-p-xylidin (S. 1137) (Auwers, *A.* **356**, 130). Gibt man zu einer 80° warmen wäßr. Lösung von salzsaurem p-Xylidin zuerst Disulfit und gleich darauf Formaldehyd, so entsteht die Verbindung $H_2N^4\cdot C_6H_2(CH_3)_2^{2.5}\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2^{2.5}[NH\cdot CH_2(SO_3H)]^4$ (Syst. No. 1787) (Geigy & Co., D.R.P. 148760; *C.* **1904** I, 555). p-Xylidin liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade Benzal-p-xylidin (Bayer & Co., D.R.P. 71969; *Frdl.* **3**, 21; Pflug, *A.* **255**, 169). Beim 6-stdg. Erwärmen mit Benzaldehyd und alkoh. Salzsäure entsteht 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (Schultz, Petény, *J. pr.* [2] **78**, 332). p-Xylidin gibt bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig (Schaumann, *B.* **11**, 1538) oder bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid (Noe., Witt, Fo., *B.* **18**, 2665) Acet-p-xylidid. Einfluß von Halogenwasserstoffsäuren auf die Geschwindigkeit der Acetylierung von p-Xylidin: N. Menschutkin, *Ж.* **38**, 291; *C.* **1906** I, 551; II, 325. Bei Behandlung von p-Xylidin mit Chloressigsäure und Phosphorpentoxyd bildet sich Chloressigsäure-p-xylidid (Grothe, *Ar.* **238**, 590). Beim Kochen von Guajacolcarbonat (Bd. VI, S. 776) mit 3 Teilen p-Xylidin entsteht N.N'-Bis-[2.5-dimethylphenyl]-harnstoff (Cazeneuve, Moreau, *C. r.* **124**, 1103). Benzolsulfochlorid reagiert mit p-Xylidin unter Bildung von Benzolsulfonsäure-p-xylidid (Rabaut, *Bl.* [3] **15**, 1037). Schüttelt man p-Xylidin mit viel überschüssigem Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonatlösung, so erhält man Dibenzolsulfonyl-p-xylidin (Hinsberg, Kessler, *B.* **38**, 910). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit p-Xylidin unter Bildung von 4-Amino-2.5-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2174) (Troeger, Westerkamp, *Ar.* **247**, 684).

Verwendung von p-Xylidin zur Herstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 438, 685; Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 67991; *Frdl.* **3**, 638; Bayer & Co., D.R.P. 74198; *Frdl.* **3**, 779.

Eine essigsaure Lösung von p-Xylidin erzeugt auf einem mit Chinonchlorimid (Bd. VII, S. 619) getränkten Papiere nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde einen intensiv schwarzen Fleck (Witt, *Ch. I.* **10**, 13).

$C_8H_{11}N + HCl$. F: 228°; Kp_{728}: 245,4°; Kp_{760}: 247,4° (Ullmann, *B.* **31**, 1699). — $C_8H_{11}N + HCl + H_2O$. Blätter (Schaumann, *B.* **11**, 1537). — $2C_8H_{11}N + H_2SO_4$. Blättchen (aus saurer Lösung). Schwer löslich in Wasser (Schau.). — $C_8H_{11}N + HNO_3$. Nadeln (Schau.). — $C_8H_{11}N + H_3PO_4$. Nadeln (aus siedendem Wasser) (Raikow, Schtarbanow, *Ch. Z.* **25**, 244). — Oxalat $C_8H_{11}N + C_2H_2O_4$. Prismatische Krystalle (Schau.). — Verbindung von p-Xylidin mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 100—101° (Noelting, Sommerhoff, *B.* **39**, 77). — Verbindung mit 3.6-Dibrom-5-oxy-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 283) $C_8H_{11}N + C_9H_8O_3Br_2$. Dunkelviolette Nadeln (aus Ligroin). F: 154°; leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol (Böters, *B.* **35**, 1504).

Methyl-p-xylidin $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. gelindem Erwärmen von 100 g Ameisensäure-p-xylidid mit einer Lösung von 33 g KOH in 600 g Alkohol und 120 g CH_3I (Pfluo, *A.* **255**, 172). — Gelbliches Öl. Kp_{735}: 225—227°. D: 0,962. Destilliert leicht mit Wasserdämpfen.

Dimethyl-p-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von p-Xylidin mit CH_3I, Soda und Wasser (PAUL, *Z. Ang.* **10**, 21). Beim 1-stdg. Erhitzen von 40 g p-Xylidin mit 54 g Dimethylsulfat auf 145° (BIELECKI, KOLENIEW, *C.* **1908** II, 877). — Kp: 205° (B., K.), 200—202° (P.).

Trimethyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{18}NI = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Durch Kochen von p-Xylidin mit Soda und Methyljodid und nachträgliches Erhitzen der rohen tert. Base mit Methyljodid auf 100° (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 350). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Zerfällt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei 219—222° in flüchtige Produkte. Löslich in etwa 10 Tln. Wasser und in 17—18 Tln. absol. Alkohol von Zimmertemperatur.

Äthyl-p-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Benzolsulfonsäure-[äthyl-p-xylidids] (S. 1139) mit konz. Salzsäure auf 150° (HINSBERG, KESSLER, *B.* **38**, 911). — Naphthalinartig riechendes Öl. Kp_{748}: 222—223°. Färbt sich an der Luft dunkel.

Pikryl-p-xylidin, 2'.4'.6'-Trinitro-2.5-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und p-Xylidin in Alkohol (BUSCH, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 550). — Dunkel blutrote Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

Benzyl-p-xylidin $C_{15}H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzal-p-xylidin, gelöst in absol. Alkohol, mit Natriumamalgam (PFLUG, *A.* **255**, 169). — Öl. Kp: 320—325°. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Methylen-di-p-xylidin, Di-p-xylidino-methan $C_{17}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Schütteln von p-Xylidin, Wasser und 40%iger Formaldehydlösung (AUWERS, *A.* **356**, 130). — Schuppen (aus Petroläther). F: 67—68°. — Lagert sich mit p-Xylidin und dessen Hydrochlorid in 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (Syst. No. 1787) um.

Benzal-p-xylidin, Benzaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) und p-Xylidin auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D.R.P. 71969; *Frdl.* **3**, 21; PFLUG, *A.* **255**, 169). Aus Thionyl-p-xylidin in alkoh. Lösung und Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **274**, 237). — Blättchen (aus Alkohol). F: 101—102° (P.), 96° (M.).

[3-Nitro-benzal]-p-xylidin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-benzaldehyd und p-Xylidin auf dem Wasserbade (PFLUG, *A.* **255**, 170). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin.

N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-isobenzaldoxim $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot HC\overset{}{\underset{O}{<>}}N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ s. Syst. No. 4194.

N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-glyoxaldiisoxim $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(:O):CH\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N\underset{O}{<>}CH\cdot HC\underset{O}{<>}N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ s. Syst. No. 4620.

Salicylal-p-xylidin, Salicylaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und p-Xylidin (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 443). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 107—108° (korr.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

3-Brom-4-oxy-naphthaldehyd-(1)-[2.5-dimethyl-anil] $C_{19}H_{16}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. *B.* Aus p-Xylidin und 3-Brom-4-oxy-naphthaldehyd-(1) (GATTERMANN, *A.* **357**, 333). — Rote Tafeln. F: 206° (Zers.).

Ameisensäure-p-xylidid, Form-p-xylidid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 3 Tln. p-Xylidin mit 1 Tl. konz. Ameisensäure (PFLUG, *A.* **255**, 168). — Nadeln (aus Wasser). F: 116—117° (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **77**, 67), 111—112° (PF.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 44.

Essigsäure-p-xylidid, Acet-p-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Xylidin bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig (SCHAUMANN, *B.* **11**, 1538) oder beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (NOELTING, WITT, FOREL, *B.* **18**, 2665). — Nadeln (aus Wasser oder Toluol). F: 138—139° (SCH.), 139° (N., W., F.).

Chloressigsäure-p-xylidid, Chloracet-p-xylidid $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus p-Xylidin, Chloressigsäure und P_2O_5 (GROTHE, *Ar.* **238**, 590). — Nadeln, (aus verd. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Ligroin, weniger leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Bromessigsäure-p-xylidid, Bromacet-p-xylidid $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Vermischen der benzolischen Lösungen von p-Xylidin und Bromessigsäure-

bromid (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 436). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 145°. — Liefert beim 1-stdg. Kochen mit alkoh. Kali 1.4-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) und Äthoxyessigsäure-p-xylidid (s. u.).

Benzoesäure-p-xylidid, Benz-p-xylidid $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Xylidin und Benzoylchlorid (PFLUG, *A.* **255**, 169; vgl. HÜBNER, *A.* **208**, 322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (H.; PF.).

Oxalsäure-di-p-xylidid, N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-oxamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Xylidin auf 125—130° (SCHAUMANN, *B.* **11**, 1538). — Prismen (aus Alkohol). Sublimiert, ohne zu schmelzen, bei 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Malonsäure-p-xylidid-nitril, Cyanessigsäure-p-xylidid, Cyanacet-p-xylidid $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Chloressigsäure-p-xylidid mit einer wäßr. KCN-Lösung auf dem Wasserbade (GROTHE, *Ar.* **238**, 608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2\cdot CO$. *B.* Durch Kochen von Guajacolcarbonat (Bd. VI, S. 776) mit 3 Tln. p-Xylidin (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1103). — Nadeln (aus viel Alkohol). Verflüchtigt sich bei 285°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Benzol und Äther, sehr wenig in Chloroform, löslich in Nitrobenzol.

N-Cyan-p-xylidin, 2.5-Dimethyl-phenylcyanamid $C_9H_{10}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus Rhodanessigsäure-p-xylidid und kalter Natronlauge (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 154). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 118°.

N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-[2.5-Dimethyl-phenyl]-pseudothiohydantoinsäure $C_{11}H_{14}O_2N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Chloressigsäure-p-xylidid und Rhodankalium in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade, filtriert von dem ausgeschiedenen Rhodanessigsäure-p-xylidid ab, verdünnt mit Wasser und verdampft auf dem Wasserbade (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 155). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 200°. — Beim Lösen in Alkali entsteht 2.5-Dimethyl-phenylcyanamid.

Äthoxyessigsäure-p-xylidid $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 1.4-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) beim Kochen von Bromacet-p-xylidid mit alkoh. Kali (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 437). — Wasserhelle Prismen (aus Äther). F: 50°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Phenylsulfonessigsäure-p-xylidid $C_{16}H_{17}O_3NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-p-xylidid und alkoholischem benzolsulfinsaurem Natrium am Rückfluß (GROTHE, *Ar.* **238**, 592, 596). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°.

p-Tolylsulfonessigsäure-p-xylidid $C_{17}H_{19}O_3NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus p-toluolsulfinsaurem Natrium (GROTHE, *Ar.* **238**, 592, 596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, reichlich in Benzol, Eisessig und Essigester.

Acetylmercaptoessigsäure-p-xylidid, Acetylthioglykolsäure-p-xylidid $C_{12}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Rhodanessigsäure-p-xylidid und Thioessigsäure in Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 154). — Prismen (aus Alkohol). F: 139—140°.

Rhodanessigsäure-p-xylidid $C_{11}H_{12}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-p-xylidid und Rhodankalium in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (GROTHE, *Ar.* **238**, 610, 612; BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 180; WHEELER, JOHNSON, *Am.* **28**, 154). — Nadeln (aus Alkohol), Platten (aus Benzol). F: 133°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Äther und Ligroin (GR.).

Thiodiglykolsäure-di-p-xylidid $C_{20}H_{24}O_2N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2]_2S$. *B.* Aus Chloressigsäure-p-xylidid und KSH in alkoh. Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 602). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser.

Sulfondiessigsäure-di-p-xylidid $C_{20}H_{24}O_4N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thiodiglykolsäure-di-p-xylidid mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (GROTHE, *Ar.* **238**, 606). — Nadeln (aus Eisessig). F: 237°.

Selenocyanessigsäure-p-xylidid $C_{11}H_{12}ON_2Se = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Man erhitzt 45 g einer 10%igen Lösung von Selencyankalium in Alkohol zum Sieden und versetzt nach Zugabe von 2 Tropfen Salzsäure mit 5 g Chloressigsäure-p-xylidid (FRERICHS, *Ar.* **241**, 208). — Nadeln. F: 144—146°.

Diselendiglykolsäure-di-p-xylidid $C_{20}H_{24}O_2N_2Se_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se-]_2$. *B.* Beim Versetzen von in heißem Eisessig gelöstem Selencyanessigsäure-p-xylidid mit

rauchender Salzsäure (FRERICHS, *Ar.* **241**, 208). — Schwach gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver. F: 180—181°. Wenig löslich in Äther, Eisessig, Essigester, leichter in heißem Alkohol.

[2-Oxy-benzoesäure]-p-xylidid, Salicylsäure-p-xylidid $C_{15}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylsäure, p-Xylidin und PCl_3 bei 100° (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **85**, 444). — Prismen (aus Alkohol). F: 164° (korr.). Sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester.

Benzolsulfonsäure-p-xylidid $C_{14}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Xylidin und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (RABAUT, *Bl.* [3] **15**, 1037). — Krystalle. F: 138—139°.

Dinitroderivat $C_{14}H_{13}O_6N_3S$. *B.* Beim 16-stdg. Kochen von Benzolsulfonsäure-p-xylidid mit Salpetersäure (D: 1,10) (RA.). — F: 174—175°.

p-Toluolsulfonsäure-p-xylidid $C_{15}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Xylidin und p-Toluolsulfochlorid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 157859; *C.* **1905 I**, 415). — Weiße Prismen. F: 119°.

Benzolsulfonsäure-[äthyl-p-xylidid] $C_{16}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von Benzolsulfonsäure-p-xylidid mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (HINSBERG, KESSLER, *B.* **38**, 910). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 70°.

Thionyl-p-xylidin $C_8H_9ONS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:SO$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem p-Xylidin mit Benzol und Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 237). — Rötlichgelbe Flüssigkeit, die bei —8° zu Nadeln erstarrt. Kp_{20}: 119°. — Liefert in alkoh. Lösung mit Benzaldehyd Benzal-p-xylidin.

Dibenzolsulfonyl-p-xylidin $C_{20}H_{19}O_4NS_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Schütteln von p-Xylidin mit viel überschüssigem Benzolsulfochlorid in Kaliumcarbonatlösung (HINSBERG, KESSLER, *B.* **38**, 910). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187°.

N-Nitroso-N-methyl-p-xylidin, Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen einer konz. Lösung von 30 g $NaNO_2$ in eine gekühlte Lösung von 50 g Methyl-p-xylidin in verd. Schwefelsäure und 500 ccm Wasser (PFLUG, *A.* **255**, 172). — Öl.

Phosphorsäure-dichlorid-p-xylidid, „p-Xylidin-N-oxychlorphosphin" $C_8H_{10}ONCl_2P = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Xylidin und $POCl_3$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 240). — Nadeln. F: 119°.

5-Chlor-2-amino-p-xylol, 4-Chlor-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von eso-Nitro-p-xylol mit Zinn und Salzsäure, neben p-Xylidin (JANNASCH, *A.* **176**, 55). — Blätter (aus Wasser). F: 92—93°; ungemein löslich in Alkohol, Äther, Benzol (J.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung tiefviolette, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure zuerst violette, dann dunkelrotbraune Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710). — $C_8H_{10}NCl + HCl + 2H_2O$. Nadeln (J.). — $2C_8H_{10}NCl + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Viel schwerer löslich als das salzsaure Salz (J.). — Nitrat. Tafeln (J.). — Oxalat $2C_8H_{10}NCl + C_2H_2O_4$. Tafeln. Schwerer löslich als das Sulfat (J.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, Cl, CH_3]

5-Chlor-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 5-Chlor-2-amino-p-xylol mit Eisessig (KLUGE, *B.* **18**, 2098). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171°.

5-Brom-2-amino-p-xylol, 4-Brom-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 10 g 5-Brom-2-formamino-p-xylol mit 100 g konz. Salzsäure (D: 1,19) und 100 g Alkohol (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1975). — Nadeln (aus Ligroin). F: 96° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (E. F., W.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung tiefviolette, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure zuerst violette, dann braunrote Färbung (BAMBERGER, *B.* **35**, 3710).

[Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, Br, CH_3]

Trimethyl-[4-brom-2.5-dimethyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{17}NBrI = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Man kocht 5-Brom-2-amino-p-xylol 20 Stdn. mit $3^1/_2$ Mol.-Gew. CH_3I, $3^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3 und der 25-fachen Menge Wasser; man äthert das Basengemisch aus, verdampft den Äther und erhitzt den Rückstand 20 Stdn. mit 1,1 Tl. CH_3I und 0,3 Tln. MgO im geschlossenen Rohr auf 100° (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1968, 1970). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich im Capillarrohr gegen 191° (korr.).

5-Brom-2-formamino-p-xylol $C_9H_{10}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Zufügen von 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Eisessig, zu einer eisgekühlten Lösung von

Ameisensäure-p-xylidid in 12 Tln. Eisessig (E. F., W., *B.* 33, 1974). — Prismen (aus Alkohol). F: 150° (korr.).

3.5-Dibrom-2-amino-p-xylol, 4.6-Dibrom-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Xylidin und 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig oder der theoretischen Menge Bromid-Bromat in saurer Lösung (NOELTING, KOHN, *B.* 19, 142). Durch Versetzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) mit einem 2 Mol.-Gew. Brom entsprechenden Bromid-Bromat-Gemisch und folgendes Ansäuern (N., K.). Durch Zufügen von 4 At.-Gew. Brom zu einer Eisessiglösung von Essigsäure-p-xylidid und Verseifen des hierbei entstandenen 3.5-Dibrom-2-acetamino-p-xylols durch mehrstündiges Kochen mit 28%iger Salzsäure (JAEGER, BLANKSMA, *R.* 25, 362). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65° (N., K.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin (N., K.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt mit 1 Tropfen konz. Natriumnitritlösung tiefviolette, mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure zuerst violette, dann braunrote Färbung (BAMBERGER, *B.* 35, 3710). — Hydrochlorid. Nadeln (N., K.).

3.5-Dibrom-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{11}ONBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 163° (JAEGER, BLANKSMA, *R.* 25, 362).

3.6-Dibrom-2-amino-p-xylol, 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-anilin, 3.6-Dibrom-p-xylidin $C_8H_9NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 30 g 3.6-Dibrom-2-nitro-p-xylol in ein siedendes Gemisch aus 21 g Eisenpulver und 120 ccm Eisessig und folgendes 3—4-stdg. Kochen (AUWERS, BAUM, *B.* 29, 2344). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 91—92°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

5-Nitroso-2-amino-p-xylol, 4-Nitroso-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}ON_2$ (Formel I) ist desmotrop mit p-Xylochinon-imid-oxim (Formel II), Bd. VII, S. 659.

5-Nitroso-2-methylamino-p-xylol $C_9H_{12}ON_2$ (Formel I) ist desmotrop mit Xylochinon-methylimid-oxim (Formel II), Bd. VII, S. 659.

3-Nitro-2-amino-p-xylol, 6-Nitro-2.5-dimethyl-anilin (von NOELTING, THESMAR, HOLZACH, *B.* 35, 640, o-Nitro-p-xylidin genannt) $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert Essigsäure-p-xylidid in schwefelsaurer Lösung bei 50°, verseift und destilliert mit Dampf, wobei 3-Nitro-2-amino-p-xylol in reinem Zustande überdestilliert (NOE., TH., H., *B.* 35, 640).

3-Nitro-2-benzamino-p-xylol $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-p-xylidid und Salpetersäure (D: 1,45) (HÜBNER, *A.* 208, 323). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. — Läßt sich durch Reduktion mit Sn + Eisessig und nachfolgendes Erhitzen mit Salzsäure in 4.7-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) überführen.

5-Nitro-2-amino-p-xylol, 4-Nitro-2.5-dimethyl-anilin (von v. KOSTANECKI, *B.* 19, 2319, p-Nitro-p-xylidin genannt) $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Xylidin in überschüssiger Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (NOELTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2667). Man trägt Essigsäure-p-xylidid in 4 Gew.-Tle. Salpetersäure (D: 1,5) ein und verseift das hierbei erhaltene 5-Nitro-2-acetamino-p-xylol (N., W., F.). Beim Behandeln von 2.5-Dinitro-p-xylol mit alkoh. Schwefelammonium (v. KOSTANECKI, *B.* 19, 2319). — Tafeln (aus Alkohol). F: 142° (N., W., F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (N., W., F.).

5-Nitro-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Essigsäure-p-xylidid in 4 Gew.-Tle. Salpetersäure (D: 1,5) (NOELTING, WITT, FOREL, *B.* 19, 2666; vgl. SCHAUMANN, *B.* 11, 1538). — Nadeln (aus Wasser). F: 166° (N., W., F.).

5-Nitro-2-benzolsulfamino-p-xylol $C_{14}H_{14}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 10 g 5-Nitro-2-amino-p-xylol und Benzolsulfochlorid in Pyridin (MORGAN, MICKLE-

THWAIT, *Soc.* **67**, 926). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 160—163°. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Natronlauge.

5-Nitro-2-p-toluolsulfamino-p-xylol $C_{15}H_{16}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-p-xylidid mit verdünnter Salpetersäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415). — Schwach gelbliche Krystalle. F: 185°.

6-Nitro-2-amino-p-xylol, 6-Nitro-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dinitro-p-xylol (Bd. V, S. 388) in Alkohol mit NH_3 und H_2S (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* **147**, 22). Bei 3-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-3-amino-p-xylolsulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) und Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° (BLANKSMA, *R.* **24**, 49). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (F., A., M.), 98° (B.). Beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung sublimierbar (F., A., M.). Leicht löslich in siedendem Alkohol (F., A., M.). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F., A., M.).

CH_3; O_2N—, —NH_2; CH_3

6-Nitro-2-[4-methyl-benzalamino]-p-xylol $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) und 6-Nitro-2-amino-p-xylol (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1287). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 110°.

6-Nitro-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim kurzen Kochen von 6-Nitro-2-amino-p-xylol mit Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 2320). — Nädelchen (aus Wasser). F: 180°.

3.5-Dinitro-2-amino-p-xylol, 4.6-Dinitro-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3-tägigem Erwärmen von eso-Trinitro-p-xylol mit alkoh. Ammoniak am Rückflußkühler (NOELTING, GEISSMANN, *B.* **16**, 145). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 202—203°.

CH_3; —NH_2; O_2N—, —NO_2; CH_3

3.5-Dinitro-2-methylamino-p-xylol $C_9H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von eso-Trinitro-p-xylol in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Methylamin im geschlossenen Rohr im Wasserbad (BLANKSMA, *R.* **24**, 51). — Orangegelbe Krystalle. F: 175°.

3.5-Dinitro-2-äthylamino-p-xylol $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus eso-Trinitro-p-xylol und Äthylamin analog der vorhergehenden Verbindung (B., *R.* **24**, 51). — F: 133°.

3.5-Dinitro-2-nitramino-p-xylol, 4.6-Dinitro-2.5-dimethyl-phenylnitramin $C_8H_8O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

3.5-Dinitro-2-methylnitramino-p-xylol $C_9H_{10}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-methylamino-p-xylol und Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **24**, 51). — Krystalle (aus Alkohol, Salpetersäure oder Essigsäure). F: 94°. Schwer löslich in Wasser.

3.5-Dinitro-2-äthylnitramino-p-xylol $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-äthylamino-p-xylol und Salpetersäure (D: 1,52) (B., *R.* **24**, 51). — Krystalle (aus Alkohol, Salpetersäure oder Essigsäure). F: 36°. Schwer löslich in Wasser.

15. ***1¹-Amino-1.4-dimethyl-benzol, ω-Amino-p-xylol, p-Tolubenzylamin, p-Xylylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von p-Xylylazid (Bd. V, S. 389) mit Salzsäure, neben anderen Produkten (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **35**, 3232). Bei der Reduktion von ω-Nitro-p-xylol (Bd. V, S. 387) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **31**, 265; *C.* **1899** I, 1238). Beim Eintragen von Natrium in eine kochende alkoholische Lösung von p-Toluylsäure-nitril (Bd. IX, S. 489) (BAMBERGER, LODTER, *B.* **20**, 1710). Durch Hydrierung von p-Toluylsäure-nitril in Gegenwart von Nickel bei 250°, neben Di-p-tolubenzylamin (FREBAULT, *C. r.* **140**, 1037). Beim Behandeln von Thio-p-toluylsäure-amid (Bd. IX, S. 507) in alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure (PATERNÒ, SPICA, *G.* **5**, 27; *B.* **8**, 441). Man erhitzt Phthalimidkalium mit ω-Brom-p-xylol (Bd. V, S. 385) auf 180—200° und erhitzt dann 5 g des hierbei erhaltenen N-p-Tolubenzyl-phthalimids (Syst. No. 3210) mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (LUSTIG, *B.* **28**, 2988). — Flüssig. F: 12,6—13,2° (Ko.). Kp: 195° (BA., Lo.); Kp_{739}: 204° (Ko.). D_0^{20}: 0,9520 (Ko.). Schwer löslich in Wasser (BA., Lo.). n_D^{20}: 1,53639 (Ko.). Zieht begierig CO_2 an (BA., Lo.). — $C_8H_{11}N + HCl$. Nadeln. F: 234,5—235° (BA., Lo.). — Sulfat. Täfelchen (aus Wasser). F: ca. 130° (Ko.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 194—199° (Zers.) (KRÖBER, *B.* **23**, 1030), 204° (LU.). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Tafeln oder gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 169—171° (Ko.). — Quecksilberchloriddoppelsalz. F: 203° (KRÖBER, *B.* **23**, 1030). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser) (BA., Lo.).

Di-p-tolubenzyl-amin, 4.4'-Dimethyl-dibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Bei der Hydrierung von p-Toluylsäure-nitril in Gegenwart von Nickel bei 250°,

neben p-Tolubenzylamin (FRÉBAULT, *C. r.* **140**, 1037). Beim Kochen von p-Toluyl-aldazin (Bd. VII, S. 299) in alkoh. Lösung mit Eisessig und Zinkstaub (CURTIUS, PROPFE, *J. pr.* [2] **62**, 100). — Tafelförmige Krystalle. F: 32,5°; Kp_{13}: 192—193° (C., P.). — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck erfolgt Abspaltung von Ammoniak (C., P.). — Salze: C., P. $C_{16}H_{19}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 272°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $2C_{16}H_{19}N + H_2SO_4$. Nadeln. F: 119°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}N + HNO_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 145°. Liefert bei längerem Erwärmen in alkoh. Lösung Di-p-tolubenzylnitrosamin. — $C_{16}H_{19}N + HNO_3$. Täfelchen. F: 213°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{16}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Tafeln (aus Eisessig). F: 153°. — $C_{16}H_{19}N + HCl + HgCl_2$. F: 112°. — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Blättchen. F: 188°.

Acetyl-p-tolubenzylamin $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolubenzylamin und Acetylchlorid in äther. Lösung in der Kälte (KRÖBER, *B.* **23**, 1032). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106,5° (K.), 107—108° (LUSTIG, *B.* **28**, 2988).

Benzoyl-p-tolubenzylamin $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenbringen von p-Tolubenzylamin mit Benzoylchlorid in äther. Lösung (KRÖBER, *B.* **23**, 1031). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (K.), 137° (LUSTIG, *B.* **28**, 2988). Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser (K.).

Phthalsäure-mono-p-tolubenzylamid, N-p-Tolubenzyl-phthalamidsäure $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Mol.-Gew. N-p-Tolubenzyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (LUSTIG, *B.* **28**, 2987). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 147°. — $AgC_{16}H_{14}O_3N$. Zersetzt sich gegen 190°, ohne zu schmelzen.

p-Tolubenzyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaures p-Tolubenzylamin (KRÖBER, *B.* **23**, 1031). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 166°.

N.N'-Di-p-tolubenzyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus p-Tolubenzylamin, CS_2 und Alkohol (KRÖBER, *B.* **23**, 1031). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124—125°.

N-Nitroso-di-p-tolubenzyl-amin, Di-p-tolubenzyl-nitrosamin $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. *B.* Beim längeren Erwärmen der alkoh. Lösung des salpetrigsauren Di-p-tolubenzyl-amins auf dem Wasserbade (CURTIUS, PROPFE, *J. pr.* [2] **62**, 102). — Nadeln. F: 52°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Aceton und Benzol.

3-Nitro-1¹-amino-p-xylol, 3-Nitro-4-methyl-benzylamin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen des Benzoylderivates (s. u.) mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° bis 160° (LUSTIG, *B.* **28**, 2989). — Hydrochlorid. F: 213—214°. — Pikrat $C_8H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 211° (Zers.). — $2C_8H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Zersetzung bei 231°.

[Formel: Benzolring mit $CH_2 \cdot NH_2$ (oben), NO_2 (rechts), CH_3 (unten)]

Benzoylderivat $C_{15}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man gießt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. KNO_3 in konz. Schwefelsäure zu einer abgekühlten Lösung von Benzoyl-p-tolubenzylamin (s. o.) in konz. Schwefelsäure (L., *B.* **28**, 2989). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—147°.

4. Amine $C_9H_{13}N$.

1. ***2-Amino-1-propyl-benzol, 2-Propyl-anilin, α-[2-Amino-phenyl]-propan*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-indol-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 3062) durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° (PICCININI, CAMOZZI, *G.* **28** II, 95). Durch Einw. alkal. Bromlösung auf 2-Propyl-benzoesäure-amid (Bd. IX, S. 544) (GOTTLIEB, *B.* **32**, 962). — Flüssigkeit von schwachem, anilinähnlichem Geruch, die sich an der Luft färbt; Kp: 222—224° (G.); Kp: 219° (P., C.). — $C_9H_{13}N + HCl$. F: 173° (P., C.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 151° (P., C.).

Acetylderivat $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Propylanilin und Essigsäureanhydrid (PICCININI, CAMOZZI, *G.* **28** II, 98). — Nadeln (aus 50%/$_0$igem Alkohol). F: 104—105°.

Benzoylderivat $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Propylanilin in 10%/$_0$iger Natronlauge und Benzoylchlorid (P., C., *G.* **28** II, 99). — Nadeln (aus 50%/$_0$igem Alkohol). F: 118—119° (GOTTLIEB, *B.* **32**, 963), 119° (P., C.).

1²-Chlor-2-amino-1-propyl-benzol, 2-[β-Chlor-propyl]-anilin $C_9H_{12}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2-Benzamino-1-allyl-benzol

(S. 1191) oder von 1^3-Chlor-2-benzamino-1-propyl-benzol (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf eine Temperatur von höchstens 125° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **37**, 4728). — Öl. — Geht beim Erwärmen mit Wasser in salzsaures 2-Methyl-indol-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 3062) über.

Benzoylderivat $C_{16}H_{16}ONCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von 2-Benzamino-1-allyl-benzol mit rauchender Salzsäure auf 70—80° im geschlossenen Rohr (v. *B.*, ST., *B.* **37**, 4728). Durch Erwärmen von 1-Benzoyl-2-methyl-indol-dihydrid-(2.3) mit PCl_5 auf 130—160° und *B*ehandeln des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (v. *B.*, ST., *B.* **37**, 4583; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—131°; ziemlich leicht löslich in organ. Lösungsmitteln (v. B., ST., *B.* **37**, 4583; M.). — Wird von Natriumäthylatlösung in 1-Benzoyl-2-methyl-indol-dihydrid-(2.3) zurückverwandelt (v. *B.*, ST., *B.* **37**, 4583).

1^3-Chlor-2-amino-1-propyl-benzol, 2-[γ-Chlor-propyl]-anilin $C_9H_{12}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen seines *B*enzoylderivates (s. u.) mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 125—130° (v. B., ST., *B.* **33**, 852). — Leicht bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit, die beim Stehen oder gelinden Erwärmen in Tetrahydrochinolin (Syst. No. 3062) übergeht. — $C_9H_{12}NCl + HCl$. Nadeln (aus HCl-haltigem Wasser). F: 161° (Zers.). — $2C_9H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 171°.

Benzoylderivat $C_{16}H_{16}ONCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln einer stark gekühlten wäßrigen Lösung von salzsaurem 2-[γ-Chlor-propyl]-anilin mit *B*enzoylchlorid + NaOH (v. *B.*, ST., *B.* **33**, 853). Durch Erhitzen von N-*B*enzoyl-tetrahydrochinolin mit PCl_5 auf 150—160° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (v. B., *B.* **37**, 2921; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107° (M.), 108° (v. *B.*). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in kaltem Alkohol (v. *B.*; M.). — Liefert beim Destillieren unter 10—14 mm Druck 2-*B*enzamino-1-allyl-benzol, Tetrahydrochinolin und *B*enzoylchlorid; gibt mit Alkalien N-Benzoyl-tetrahydrochinolin (v. B., ST., *B.* **37**, 4725).

α-Naphthoylderivat $C_{20}H_{18}ONCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von N-α-Naphthoyl-tetrahydrochinolin mit PCl_5 auf 160° und Zersetzung des Produktes mit Eiswasser (v. B., *B.* **38**, 180; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563). — Krystallinisches Pulver (aus wenig Alkohol + Petroläther). F: 133°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (v. *B.*).

1^3-Brom-2-[propyl-cyan-amino]-1-propyl-benzol $C_{13}H_{17}N_2Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Propyl-tetrahydrochinolin mit BrCN auf dem Wasserbade, neben N-Cyan-tetrahydrochinolin und Propylbromid (v. BRAUN, *B.* **42**, 2223).

1^3-Jod-2-benzamino-1-propyl-benzol $C_{16}H_{16}ONI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1^3-Chlor-2-benzamino-1-propyl-benzol durch NaI in alkoh. Lösung (v. *B*RAUN, *B.* **40**, 1841). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 112—113°. — Gibt bei der Kondensation mit Natriummalonsäureester neben N-Benzoyl-tetrahydrochinolin ein rotbraunes Öl, aus dem durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° δ-[2-Amino-phenyl]-valeriansäure und durch Kochen mit Alkalien δ-[2-*B*enzamino-phenyl]-valeriansäure gewonnen wird. Kondensiert sich mit KCN zu dem Nitril der γ-[2-Benzamino-phenyl]-buttersäure.

2. ***4-Amino-1-propyl-benzol, 4-Propyl-anilin, α-[4-Amino-phenyl]-propan*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 200 g Anilin, 120 g Propylalkohol und 300 g $ZnCl_2$ 8 Stdn. auf 280°, fraktioniert das Produkt, bindet den bei 215—240° siedenden Anteil an Schwefelsäure, krystallisiert das gefällte Sulfat aus schwefelsäurehaltigem Wasser um und zerlegt es durch Ammoniak (LOUIS, *B.* **16**, 105; FRANCKSEN, *B.* **17**, 1221; WILLGERODT, SCKEBL, *A.* **327**, 301). — Flüssig. Kp: 224—226°; wenig löslich in Wasser (L.; FR.; W., SCK.). — $C_9H_{13}N + HCl$. *B*lättchen. F: 203—204°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther (FR.). — $C_9H_{13}N + HBr$. *B*lättchen. F: 213°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (FR.). — $C_9H_{13}N + HI$. *B*lättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (FR.). — $2C_9H_{13}N + H_2SO_4$. *B*lättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in warmem Alkohol (L.). — Oxalat $2C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. Krystallkörner. Wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, reichlich in heißem Wasser und in warmem Alkohol (L.).

4-Dimethylamino-1-propyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-propyl-anilin $C_{11}H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-4-brom-anilin (S. 637) mit Propylbromid und Natrium in absol. Äther (CLAUS, HOWITZ, *B.* **17**, 1327). — Flüssig. Kp: 230°.

Trimethyl-[4-propyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{12}H_{20}NI = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-1-propyl-benzol und Methyljodid (CLAUS, HOWITZ, *B.* **17**, 1327). — *B*lättchen. F: 168°. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in CH_3I und 4-Dimethylamino-1-propyl-benzol.

4-Propylamino-1-propyl-benzol, N.4-Dipropyl-anilin $C_{12}H_{19}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von 4-Amino-1-propyl-benzol (S. 1143) aus Anilin, Propylalkohol und $ZnCl_2$ (LOUIS, *B.* **16**, 108). — Flüssig. Kp: 258—260°. Gibt mit $CHCl_3$ und Kali keine Isonitrilreaktion. — Das Sulfat ist ölig. — Das Pikrat fällt beim Versetzen einer äther. Lösung der Base mit Pikrinsäure als gelbes, grobkörniges Pulver nieder (Unterschied von 4-Amino-1-propyl-benzol).

4-Acetamino-1-propyl-benzol, Essigsäure-[4-propyl-anilid] $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1-propyl-benzol und Essigsäureanhydrid (LOUIS, *B.* **16**, 108). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 87°. Reichlich löslich in warmem Äther, sehr leicht in Alkohol.

4-Benzamino-1-propyl-benzol, Benzoesäure-[4-propyl-anilid] $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-propyl-benzol und Benzoylchlorid (LOUIS, *B.* **16**, 108). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[4-Propyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 4-Amino-1-propyl-benzol mit Kaliumcyanat beim Eindampfen der wäßr. Lösung (FRANCKSEN, *B.* **17**, 1225). — Blättchen (aus Alkohol). F: 143°. Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem.

N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 4-Amino-1-propyl-benzol und Harnstoff bei 150—170° (F., *B.* **17**, 1224). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von 4-Amino-1-propyl-benzol in Benzol (FR.). Entsteht auch in kleiner Menge beim Versetzen einer warmen Lösung von schwefelsaurem 4-Amino-1-propylbenzol mit Kaliumcyanat (FR.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Äther.

N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-guanidin $C_{19}H_{25}N_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C{:}NH$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-thioharnstoff mit Ammoniak und PbO (F., *B.* **17**, 1225). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther. — $2C_{19}H_{25}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelblichbraunes Pulver.

N-Phenyl-N'.N''-bis-[4-propyl-phenyl]-guanidin $C_{25}H_{29}N_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C{:}N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-thioharnstoff mit Anilin und PbO (F., *B.* **17**, 1226). — Gelbliches Harz. Leicht löslich in Äther, Benzol und in warmem Alkohol.

[4-Propyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Verdampfen wäßr. Lösungen von salzsaurem 4-Amino-1-propyl-benzol mit Ammoniumrhodanid (F., *B.* **17**, 1223). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 159°. Ziemlich wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Äther.

N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 4-Amino-1-propyl-benzol beim Kochen mit CS_2 und Alkohol (F., *B.* **17**, 1222). — Blätter (aus Alkohol). F: 138°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und CS_2.

Bis-[4-propyl-phenyl]-carbodiimid $C_{19}H_{22}N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N{:})_2C$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-thioharnstoff in Benzol mit PbO (F., *B.* **17**, 1228). — Nadeln. F: 168°. Liefert beim Erwärmen mit verd. Alkohol N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-harnstoff. Mit CS_2 entsteht bei 190° 4-Propyl-phenylsenföl. Verbindet sich mit 4-Amino-1-propyl-benzol zu N.N'.N''-Tris-[4-propyl-phenyl]-guanidin. — $C_{19}H_{22}N_2 + HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung von Bis-[4-propyl-phenyl]-carbodiimid. Blättchen.

N.N'.N''-Tris-[4-propyl-phenyl]-guanidin $C_{28}H_{35}N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-thioharnstoff, 4-Amino-1-propyl-benzol und PbO (F., *B.* **17**, 1226). — Harz. Zerfällt beim Erhitzen mit CS_2 auf 190° bis 200° in N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-thioharnstoff und 4-Propyl-phenylsenföl. — $2C_{28}H_{35}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunliches Pulver. Schwer löslich in Alkohol.

4-Propyl-phenylisothiocyanat, 4-Propyl-phenylsenföl $C_{10}H_{11}NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N{:}CS$. *B.* Bei der Destillation von 1 Tl. N.N'-Bis-[4-propyl-phenyl]-thioharnstoff mit 3 Tln. sirupförmiger Phosphorsäure (F., *B.* **17**, 1223). — Flüssig. Kp: 263°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. ***1¹-Amino-1-propyl-benzol, α-Amino-α-phenyl-propan, [Äthyl-phenyl-carbin]-amin, α-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1¹-Nitro-1-propyl-benzol (Bd. V, S. 393) mit Zinkstaub in alkal. Lösung (KONOWALOW, Ж. **25**, 538; *C.* **1894** I, 465). Aus Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215)

und Äthylmagnesiumjodid in Äther, neben Bis-[α-phenyl-propyl]-amin (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] 77, 8). — Öl. Kp_{748}: 204—206° (korr.) (K.); Kp_{16}: 99—100°; schwer löslich in Wasser (B., L.). D_0^0: 0,9560; D_0^{20}: 0,9424; D_0^{35}: 0,9347; n^{25}: 1,51726 (K.). Zieht CO_2 an (K.; B., L.). — $C_9H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 185° und schmilzt bei 188—188,5° (K.); F: 194° (B., L.); leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., L.).

Methyl-[α-phenyl-propyl]-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzal-methylamin $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 213) und Äthylmagnesiumjodid in Äther (B., L., *J. pr.* [2] 77, 22). — Kp_{20}: 96°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln oder Prismen. F: 153°.

Äthyl-[α-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzal-äthylamin $C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_2H_5$ (Bd. VII, S. 213) und 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid in Äther (B., L., *J. pr.* [2] 77, 23). — Kp_{729}: 207—208°; Kp_{20}: 99°. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln oder Prismen. F: 180°.

Phenyl-[α-phenyl-propyl]-amin, [α-Phenyl-propyl]-anilin, [α-Äthyl-benzyl]-anilin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalanilin (S. 195) und Äthylmagnesiumjodid in Äther (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1764). — Stark lichtbrechendes dickflüssiges Öl. Kp_{20}: 192°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 187°. — $C_{15}H_{17}N + HNO_3$. Nadeln oder Prismen. F: 174°. Leicht löslich in Alkohol; sehr wenig in stark verd. Salpetersäure; wird in Wasser partiell hydrolysiert.

Bis-[α-phenyl-propyl]-amin, α.α'-Diphenyl-dipropylamin $C_{18}H_{23}N = [C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)]_2NH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid und 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbade, neben α-Phenyl-propylamin (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] 77, 7, 10). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf das (nicht näher beschriebene) Benzal-[α-phenyl-propyl]-amin in Äther (B., L., *J. pr.* [2] 77, 24). — Hellgelbes Öl. Kp_{733}: 293—294°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $C_{18}H_{23}N + HCl$. Nadeln (aus alkoh. Lösung). F: 258°. Sublimiert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser.

Benzoyl-[α-phenyl-propylamin] $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (B., L., *J. pr.* [2] 77, 9).

Benzoyl-[bis-(α-phenyl-propyl)-amin] $C_{25}H_{27}ON = [C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)]_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 152°; löslich in Alkohol und Äther (B., L., *J. pr.* [2] 77, 10).

N-Phenyl-N'-[α-phenyl-propyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-propylamin und Phenylsenföl (B., L., *J. pr.* [2] 77, 9). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 126—127°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Benzolsulfonyl-[α-phenyl-propylamin] $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-propylamin und Benzolsulfochlorid in üblicher Weise (B., L., *J. pr.* [2] 77, 9). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 81°. Ziemlich schwer löslich in verd. Natronlauge.

Benzolsulfonyl-[bis-(α-phenyl-propyl)-amin] $C_{24}H_{27}O_2NS = [C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)]_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bis-[α-phenyl-propyl]-amin, Benzolsulfochlorid und Kalilauge (B., L., *J. pr.* [2] 77, 10). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 206°.

N-Nitroso-[bis-(α-phenyl-propyl)-amin], Bis-[α-phenyl-propyl]-nitrosamin $C_{18}H_{22}ON_2 = [C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)]_2N\cdot NO$. *B.* Man läßt eine alkoh. Lösung von salzsaurem Bis-[α-phenyl-propyl]-amin in eine konz. Nitritlösung einfließen und kocht längere Zeit (B., L., *J. pr.* [2] 77, 11). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. ***1^2-Amino-1-propyl-benzol, β-Amino-α-phenyl-propan, [Methyl-benzyl-carbin]-amin, β-Phenyl-isopropylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Methyl-benzyl-essigsäure-amids (Bd. IX, S. 543) mit 1 Mol.-Gew. Brom und 5 Mol.-Gew. 4%iger Kalilauge (EDELEANU, *B.* **20**, 618). — Flüssig. Kp: 203°.

5. ***1^3-Amino-1-propyl-benzol, γ-Amino-α-phenyl-propan, γ-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Zimtaldehydphenylhydrazon $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1959) mit Natriumamalgam und Essigsäure (TAFEL, *B.* **19**, 1930; MICHAELIS, JACOBI, *B.* **26**, 2160). Aus ω-Cyan-acetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ (Bd. X, S. 680) mit absol. Alkohol und Natrium (GABELLI, *G.* **22** I, 142). Bei der Reduktion von Zimtsäurenitril (Bd. IX, S. 589) oder von β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril (Bd. X, S. 250) mit Natrium + Alkohol (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1128). — Flüssig. Kp_{755}: 221,5° (korr.) (T., *B.* **22**, 1857). D^{15}: 0,951 (M., J.). Mischbar mit Alkohol und Äther; mäßig löslich in Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch; zieht rasch CO_2 an (T., *B.* **19**, 1931). — $C_9H_{13}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 218°; sublimiert schon von 100° an (T., *B.* **22**, 1857). — Verbindungen

$C_9H_{13}N + SO_2$ und $2C_9H_{13}N + SO_2$ s. unten: γ-Phenyl-propyl-thionamidsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$ und ihr γ-Phenyl-propylamin-Salz $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — $2C_9H_{13}N + H_2SO_4$. Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol (T., *B.* **22**, 1857). — **Neutrales Oxalat** $2C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser) (T., *B.* **22**, 1857). Schmilzt gegen 190° unter Zersetzung (GAB.). — **Saures Oxalat** $C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 156°; sehr leicht löslich in heißem Wasser (T., *B.* **22**, 1858). — **Pikrat** $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 152—153°; schwer löslich in Wasser (GAB.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 233° (M., J.).

Methyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Cinnamal-methylamin (Bd. VII, S. 355) mit Natrium + Alkohol (ANDREE, *B.* **35**, 423). — Öl. Kp_{18}: 133—135°. Leicht löslich. — **Pikrat** $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 181° bis 182°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man führt γ-Phenyl-propylamin mit überschüssigem CH_3I in Methylalkohol in Trimethyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumjodid über, destilliert die daraus mit Silberoxyd erhaltene (nicht näher beschriebene) freie quartäre Base und trennt von dem zugleich entstehenden α-Phenyl-α-propylen mit Schwefelsäure (SENFTER, TAFEL, *B.* **27**, 2311). — Flüssig. Kp_{754}: 225° (korr.). 1 Tl. löst sich in etwa 280 Tln. Wasser bei 18°. — **Pikrat** $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 149°.

Trimethyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus γ-Phenyl-propylamin und überschüssigem CH_3I in Methylalkohol (SENFTER, TAFEL, *B.* **27**, 2312). — Die — nicht näher beschriebene — aus dem Jodid und Silberoxyd erhaltene freie Base zerfällt bei der Destillation in α-Phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 481) und Trimethylamin sowie in Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin und Methylalkohol. — **Jodid** $C_{12}H_{20}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175,5°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Cinnamal-äthylamin (Bd. VII, S. 355) mit Natrium + Alkohol (ANDREE, *B.* **35**, 424). — Öl. Kp_{35}: 124—126°. Leicht löslich. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 134—135°.

Verbindung aus γ-Phenyl-propylamin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{16}H_{19}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H)$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von [γ-Phenyl-propyl]-thionamidsäure mit Benzaldehyd (MICHAELIS, JACOBI, *B.* **26**, 2162). — Quadratische Blättchen. F: 105° bis 106°.

Benzoyl-[γ-phenyl-propylamin] $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Phenyl-propylamin nach SCHOTTEN-BAUMANN (SENFTER, TAFEL, *B.* **27**, 2310). — Krystallkrusten (aus Wasser). F: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol.

[γ-Phenyl-propyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem γ-Phenyl-propylamin und Kaliumcyanat (S., T., *B.* **27**, 2310). — Blättchen (aus Alkohol). F: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

N-Phenyl-N'-[γ-phenyl-propyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Phenyl-propylamin und Phenylsenföl (MICHAELIS, JACOBI, *B.* **26**, 2161) in konzentrierter ätherischer Lösung (S., T., *B.* **27**, 2310). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96° (M., J.), 103° (S., T.); leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin (S., T.).

[γ-Phenyl-propyl]-dithiocarbamidsäure $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$. **$\gamma$-Phenyl-propylamin-Salz** $C_{19}H_{26}N_2S_2 = C_9H_{13}N + C_{10}H_{13}NS_2$. *B.* Aus γ-Phenyl-propylamin und CS_2 (S., T., *B.* **27**, 2311). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90°.

[γ-Phenyl-propyl]-thionamidsäure $C_9H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von γ-Phenyl-propylamin in trocknem Äther (MICHAELIS, JACOBI, *B.* **26**, 2161). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **γ-Phenyl-propylamin-Salz** $C_{18}H_{26}O_2N_2S = C_9H_{13}N + C_9H_{13}O_2NS$. Zersetzt sich bei 290°, ohne zu schmelzen.

Thionyl-[γ-phenyl-propylamin] $C_9H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:SO$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 10 g γ-Phenyl-propylamin in dem 5-fachen Volumen Benzol mit trocknem HCl bei 0° und kocht nach Zusatz von mehr Benzol mit 7,5 g $SOCl_2$, bis fast völlige Lösung eingetreten ist (MICHAELIS, JACOBI, *B.* **26**, 2161). — Aromatisch riechendes Öl.

Trimethyl-[β.γ-dibrom-γ-phenyl-propyl]-ammoniumchlorid $C_{12}H_{18}NClBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die alkoh. Lösung des Trimethyl-cinnamyl-ammoniumchlorids $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$ (S. 1189) bei gewöhnlicher Temperatur (SCHMIDT, FLAECHER, *Ar.* **243**, 76). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. — Geht durch Kochen mit Wasser in ein stechend riechendes Bromstyrol und Trimethyl-[β-brom-γ-oxy-γ-phenyl-propyl]-ammoniumchlorid $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$ (Syst. No. 1855) über.

6. ***2-Amino-1-isopropyl-benzol, 2-Amino-cumol, 2-Isopropyl-anilin, β-[2-Amino-phenyl]-propan*** $C_9H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Bariumsalzes der 3-Amino-cuminsäure (CO_2H = 1) (Syst. No. 1905) mit Baryt (FILETI, *G.* **13**, 359, 379; vgl. CAHOURS, *A.* **109**, 19). Man reduziert das bei der Nitrierung von Cumol (Bd. V, S. 393) mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte entstehende Gemenge von viel 4-Nitro-1-isopropyl-benzol mit wenig 2-Nitro-1-isopropyl-benzol (vgl. Bd. V, S. 394, Z. 19 v. u.) mit Zink und Salzsäure, treibt die Rohbasen mit Wasserdampf über und verwandelt sie in die Oxalate; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhält man als schwerer löslichen Anteil das Oxalat des 4-Amino-1-isopropyl-benzols. Im leichter löslichen Anteil ist neben dem Oxalat des 4-Amino-1-isopropyl-benzols das Oxalat des 2-Amino-1-isopropyl-benzols enthalten; man führt die mit Natronlauge freigemachten Basen in die Acetylderivate über und trennt diese durch fraktionierte Krystallisation; das 2-Acetamino-1-isopropyl-benzol ist leichter löslich als das 4-Acetamino-1-isopropyl-benzol (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* **21**, 1158). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch; Kp_{732}: 213,5—214,5° (C., G.). — Liefert beim Überleiten über glühendes Bleioxyd Indol (Syst. No. 3069) (F.). — Salze: C., G. $C_9H_{13}N + HCl$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_9H_{13}N + C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen. F: 173°. In Wasser viel leichter löslich als das Oxalat des 4-Amino-1-isopropyl-benzols.

2-Acetamino-1-isopropyl-benzol, Essigsäure-[2-isopropyl-anilid] $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-1-isopropyl-benzol durch Einw. von Essigsäureanhydrid oder von Acetylchlorid (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* **21**, 1162). — Nadelbüschel (aus Wasser). F: 72°.

[2-Isopropyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 2-Amino-1-isopropyl-benzol mit Kaliumcyanat (C., G., *B.* **21**, 1162). — Nädelchen (aus Wasser). F: 133—134°.

7. ***4-Amino-1-isopropyl-benzol, 4-Amino-cumol, 4-Isopropyl-anilin, β-[4-Amino-phenyl]-propan, Cumidin*** $C_9H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Man nitriert Cumol (Bd. V, S. 393) mit rauchender Salpetersäure (NICHOLSON, *A.* **65**, 59) oder mit Salpeterschwefelsäure (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* **21**, 1157), fällt mit Wasser das rohe Nitrocumol als Öl aus und reduziert es mit Schwefelammon in alkoh. Lösung (N.) oder mit Zink und Salzsäure (C., O.); Trennung von gleichzeitig in geringer Menge entstandenem 2-Amino-1-isopropyl-benzol s. oben bei diesem. Entsteht, neben wenig Isopropylcumidin (S. 1148), bei 7—8-stdg. Erhitzen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von Anilin, Isopropylalkohol und $ZnCl_2$ auf ca. 260° im geschlossenen Rohr (LOUIS, *B.* **16**, 111; vgl. F. SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4360; C., G.). — Erstarrt nicht bei —20° (C., G.). Kp: 217—220° (C., G.). $Kp_{760,1}$: 225°; *D:* 0,9526 (N.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 290. — $C_9H_{13}N + HCl$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol) (N.). — $2 C_9H_{13}N + H_2SO_4$ (bei 100°). Blättchen. F: 205° (F. S., W.). Reichlich löslich in heißem Wasser und warmem Alkohol, wenig in kaltem Wasser und in Äther (L.). — $C_9H_{13}N + HNO_3$. Nadeln (N.). — Oxalat $2C_9H_{13}N + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 159°; sehr schwer löslich in Wasser (C., G.). — $2 C_9H_{13}N + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich in wenig Alkohol, die Lösung scheidet nach einigem Stehen rote Öltropfen ab (N.).

Methylcumidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim 2—3-stdg. Kochen des N-Methyl-N-[4-isopropyl-phenyl]-harnstoffs (S. 1148) mit 30%iger Schwefelsäure (F. SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4359). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{11}: 111—112°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Krystalle. F: 128°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 147°. — $2 C_{10}H_{15}N + 2 HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser + wenig HCl). F: 192°.

Dimethylcumidin $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man bringt 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) mit 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid oder -jodid in Äther zur Reaktion, destilliert den Äther ab, erhitzt den Rückstand auf 100° und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Schwefelsäure (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 520). — Aromatisch-basisch riechendes Öl. Kp_{752}: 235,6° (korr.); $Kp_{10,5}$: 112—113°; $Kp_{8,5}$: 109—110°; flüchtig mit Wasserdampf. D_{15}^{15}: 0,92286; n_D^{18}: 1,5353 (F. S., L. S., *B.* **38**, 520).

Zur Molekularrefraktion vgl. auch F. S., L. S., *B.* **38**, 1087. — Dimethylcumidin gibt mit Bromcyan neben Trimethyl-[4-isopropyl-phenyl]-ammoniumbromid Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-cyanamid (F. S., WEIGERT, *B.* **40**, 4358). — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Blättchen. F: 155° (nach vorherigem Erweichen); sehr leicht löslich in Wasser und Salzsäure; im Vakuum sublimierbar (F. S., L. S., *B.* **38**, 521). — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 112° (F. S., W., *B.* **40**, 4357). — Chloroaurat. Blättchen (aus konz. Salzsäure). F: 95° (F., S., L. S., *B.* **38**, 522). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldbraune Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schwärzt sich bei ca. 197°, zersetzt sich bei 207—208° (korr.) (F. S., L. S., *B.* **38**, 521).

Trimethyl-[4-isopropyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf Dimethylcumidin, neben Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-cyanamid (F. SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4358). Das Jodid bildet sich aus Dimethylcumidin und Methyljodid in absolut-ätherischer Lösung (F. S., L. SACHS, *B.* **38**, 520, 1088). — Bromid $C_{12}H_{20}N\cdot Br$. Weiße Flocken. F: 165° (F. S., W.). — Jodid $C_{12}H_{20}N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol durch Äther gefällt). F: 198° (korr.) (F. S., L. S.).

Diäthylcumidin $C_{13}H_{21}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus 1 Mol.-Gew. 4-Diäthylamino-benzaldehyd (5,31 g) und 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid (2,88 g Magnesium, 17,16 g CH_3I in Äther) auf 120° (F. SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2166). — Gelbgefärbtes Öl. Kp_{12}: 156°.

Isopropylcumidin $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel Cumidin (S. 1147). — Flüssig. Kp: 245—250°; gibt keine Isonitrilreaktion (LOUIS, *B.* **16**, 113).

Essigsäure-cumidid, Acetcumidid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen (aus heißem Wasser). F: 102—102,5° (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* **21**, 1159).

Benzoesäure-cumidid, Benzcumidid $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cumidin und Benzoylchlorid (LOUIS, *B.* **16**, 113). Durch Erhitzen von Benzoesäure-methylcumidid (s. u.) mit PCl_5 auf 140° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (F. SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4360). — Spießförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (F. S., W.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in Benzoesäure und Cumidin gespalten (F. S., W.).

Benzoesäure-methylcumidid, N-Methyl-benzcumidid $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylcumidin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (F. S., W., *B.* **40**, 4360). — Prismen (aus Petroläther). F: 58°. Leicht löslich, außer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140° Methylchlorid und nach Zersetzen des rückständigen Reaktionsproduktes mit Wasser Benzcumidid.

Oxalsäure-bis-[4-isopropyl-phenyl]-amidin, „Cyancumidin" $C_{20}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)—]_2$ bezw. $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)—]_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoh. Lösung von Cumidin (A. W. HOFMANN, *A.* **66**, 145). — Nadeln. — Das salzsaure Salz ist in Wasser fast unlöslich.

[4-Isopropyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Cumidin und Kaliumcyanat (CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* **21**, 1159). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 152°.

N-Methyl-N-[4-isopropyl-phenyl]-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen des Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-cyanamids (s. u.) mit 30%iger Schwefelsäure (F. SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4358). — Stäbchenförmige Krystalle (aus salzsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt). F: 118°.

N-Methyl-N-cyan-4-isopropyl-anilin, Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-cyanamid $C_{11}H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Dimethylcumidin und Bromcyan, neben Trimethyl-[4-isopropyl-phenyl]-ammoniumbromid (F. S., W., *B.* **40**, 4358). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 165°. — Gibt bei kurzem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure N-Methyl-N-[4-isopropyl-phenyl]-harnstoff (s. o.).

N.N'-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH]_2CS$. *B.* Aus Cumidin und CS_2 mit 3%igem H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4374). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 149°. Schwer löslich in Alkohol.

Thionylcumidin $C_9H_{11}ONS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N:SO$. *B.* Man suspendiert salzsaures Cumidin in Benzol und kocht mit Thionylchlorid (MICHAELIS, FRIEDEL, *A.* **274**, 239). — Öl. Kp_{60}: 156—158°.

x-Nitro-4-amino-1-isopropyl-benzol, x-Nitro-4-isopropyl-anilin, x-Nitro-cumidin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_9H_{10}\cdot NH_2$. *B.* Cumol (Bd. V, S. 393) wurde mit Salpeterschwefelsäure zu einem (nicht näher beschriebenen) Dinitrocumol nitriert und dieses mit alkoh. Schwefelammon behandelt (CAHOURS, *C. r.* **26**, 316; *J.* **1847/48**, 665). — Gelbliche Schuppen. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl + H_2O$. — $2C_9H_{12}O_2N_2 + H_2SO_4 + H_2O$.

Benzoylderivat $C_{16}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_9H_{12} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus x-Nitro-cumidin und Benzoylchlorid (CAHOURS, *C. r.* **23**, 317; *J.* **1847/48**, 665). — Nadeln (aus Alkohol).

x.x.x-Trinitro-4-dimethylamino-1-isopropyl-benzol, x.x.x-Trinitro-N.N-dimethyl-4-isopropyl-anilin, x.x.x-Trinitro-dimethylcumidin $C_{11}H_{14}O_6N_4 = C_{11}H_{14}N(NO_2)_3$. *B.* Aus Dimethylcumidin mit eisgekühlter rauchender Salpetersäure (F. SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2164). — Gelbe, blauschimmernde Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°.

8. ***1²-Amino-1-isopropyl-benzol, 1²-Amino-cumol, α-Amino-β-phenyl-propan, β-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1 Tl. α-Phenyl-propionsäure-nitril (Bd. IX, S. 525), gelöst in 12 Tln. absol. Alkohol, mit 10 At.-Gew. Natrium (FREUND, KÖNIG, *B.* **26**, 2875). — Fischartig riechendes Öl. Kp: 210°. Sehr schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol. — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 182°. — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. F: 124°. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei etwa 140°, ohne zu schmelzen.

9. ***2²-Amino-1-methyl-2-äthyl-benzol, β-o-Tolyl-äthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben etwas o-Tolylessigsäure aus o-Tolubenzylcyanid (Bd. IX, S. 527) mit Natrium und Alkohol (BLUMENFELD, *C.* **1907** I, 1788). — Nach Trimethylamin riechende Flüssigkeit. Kp: 215,5—217°. D^{18}: 0,9615. n_D: 1,527. — $C_9H_{13}N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 227—228°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Ligroin, fast unlöslich in Äther. — $C_9H_{13}N + H_2SO_4$. Tafeln. Zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Diacetyl-[β-o-tolyl-äthylamin], N-[β-o-Tolyl-äthyl]-diacetamid $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von β-o-Tolyl-äthylamin mit heißem Eisessig (B., *C.* **1907** I, 1789). — Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 53°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[β-o-tolyl-äthyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus β-o-Tolyl-äthylamin und CS_2 (B., *C.* **1907** I, 1789). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

10. ***4-Amino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 4-Methyl-2-äthyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von p-Toluidin und Alkohol in Gegenwart von Chlorzink 8 Stdn. im Autoklaven auf ca. 280° unter 30—40 Atm. Druck (WILLGERODT, BRANDT, *J. pr.* [2] **69**, 433). — Kp: 218—220°. Unbeständig. — Läßt sich durch folgeweise Entamidierung und Oxydation in Isophthalsäure überführen. Läßt sich durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit KI in 4-Jod-1-methyl-3-äthyl-benzol (Bd. V, S. 396) überführen. — $2C_9H_{13}N + H_2SO_4$. Blättchen. F: 240°.

[Formel: Benzolring mit CH_3, C_2H_5, NH_2]

11. ***6-Amino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-4-äthyl-anilin***[1] $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von o-Toluidin, Alkohol und $ZnCl_2$ auf 270° (BENZ, *B.* **15**, 1650). — Flüssig. Kp: 229—230°. — $2C_9H_{13}N + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, mäßig in kaltem, sehr schwer in Alkohol. — Oxalat $2C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Äther.

[Formel: Benzolring mit CH_3, H_2N, C_2H_5]

Acetylderivat $C_{11}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-4-äthyl-anilin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (BENZ, *B.* **15**, 1651). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105—105,5°. Kp: 313—315°. Sehr leicht löslich in Wasser und Ligroin, schwer in Äther, leicht in Alkohol und Benzol.

12. ***3²-Amino-1-methyl-3-äthyl-benzol, β-m-Tolyl-äthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von m-Tolubenzylcyanid (Bd. IX, S. 528) mit Natrium + Alkohol (SOMMER, *B.* **33**, 1079). — Flüssig. Kp_{744}: 214—215°. Zieht an der Luft CO_2 an. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 159°. — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Blättchen.

---

[1] So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WILLGERODT, JAHN, (*A.* **385** [1911], 328.

Sintert bei 73°, schmilzt unscharf bei 85°. Leicht löslich in warmem Wasser und Äther. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt bei 243° unter Verkohlung.

Benzoylderivat $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-m-Tolyl-äthylamin durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (S., *B.* **33**, 1080). — Krystallinische Masse.

[β-m-Tolyl-äthyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch gelindes Erhitzen von salzsaurem β-m-Tolyl-äthylamin mit KCNO in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (S., *B.* **33**, 1080). — Blättchen. F: 84°.

13. ***4²-Amino-1-methyl-4-äthyl-benzol, β-p-Tolyl-äthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Tolubenzylcyanid (Bd. IX, S. 530) mit Natrium und Alkohol (Ciesielski, *C.* **1907 I**, 1793). — Öl. Kp: 214,5°. D^{14}: 0,9342. n^{18}: 1,524. Zieht CO_2 an der Luft an. — $C_9H_{13}N + HCl$. Blättchen. F: 216—217°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{13}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser) oder Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 230°.

14. ***5-Amino-1.2.3-trimethyl-benzol, 5-Amino-hemellitol, 3.4.5-Trimethyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem symm. m-Xylidin (S. 1131) mit Methylalkohol auf 300—320° (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2681; vgl. Limpach, *B.* **21**, 643). Aus Isoacetophoronoxim (Bd. VII, S. 66) bei 4-stdg. Erhitzen mit der 15-fachen Menge 20%iger Salzsäure auf 170° (Wolff, *A.* **322**, 380). — Nadeln. F: 67—68° (N., F.), 75° (L.), 79—80° (W.). Kp: 145° (unkorr.) (N., F.); Kp_{752}: 240° (L.).

[Formel: H_2N-Benzolring mit drei CH_3]

Formylderivat $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CHO$. F: 98,5° (Limpach, *B.* **21**, 643).

Acetylderivat $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 163—164° (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2681), 164,5° (Limpach, *B.* **21**, 644).

15. ***3-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 3-Amino-pseudocumol, 2.3.6-Trimethyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem vic.-o-Xylidin (S. 1101) mit Methylalkohol auf 300—320° (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2680). Bei der Reduktion von 3-Nitro-pseudocumol (Bd. V, S. 404) mit $SnCl_2$ und HCl in alkoh. Lösung (Mayer, *B.* **20**, 971). — Bleibt bei —15° flüssig (M.). Kp: 236° (M.), 240° (N., F.).

[Formel: Benzolring mit drei CH_3 und NH_2]

Acetylderivat $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Amino-pseudocumol mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (Mayer, *B.* **20**, 972). — F: 186° (M.; vgl. Noelting, Forel, *B.* **18**, 2680).

16. ***5-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Amino-pseudocumol, 2.4.5-Trimethyl-anilin, Pseudocumidin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-pseudocumol (Bd. V, S. 404) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Schaper, *Z.* **1867**, 13; *J.* **1867**, 699). Beim Erhitzen von salzsaurem asymm. o-Xylidin (S. 1103) oder von salzsaurem p-Xylidin (S. 1136) mit Methylalkohol auf 300—320° (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2680; vgl. Hofmann, *B.* **13**, 1729; **15**, 2895). Darstellung aus technischem Xylidin: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 22265; *Frdl.* **1**, 20.

[Formel: H_2N-Benzolring mit drei CH_3]

Nadeln (aus Wasser). F: 62° (Sch.), 63° (Ho., *B.* **15**, 2895), 68° (Auwers, *B.* **18**, 2661; vgl. *B.* **29**, 1105 Anm.). Kp: 234—235° (Ho., *B.* **15**, 2896), 234° (Au.). 1 l Wasser löst bei 19,4° 1,198 g, bei 23,7° 1,330 g, bei 28,7° 1,498 g Pseudocumidin (Löwenherz, *Ph. Ch.* **25**, 412). Wärmetönung beim Lösen in Benzol: Vignon, Évieux, *Bl.* [4] **3**, 1023. Bildungswärme: Lemoult, *A. ch.* [8] **10**, 411. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1269,7 Cal., bei konstantem Druck: 1271,2 Cal. (Le.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,72 \times 10^{-9}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von p-Brom-benzoesäure) (Löwenherz, *Ph. Ch.* **25**, 412), bei 18°: $4,8 \times 10^{-9}$ (gemessen durch den colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (Veley, *Soc.* **93**, 2130). Geschwindigkeit der Absorption von HCl: Hantzsch, *Ph. Ch.* **48**, 323. Wärmetönung beim Neutralisieren mit Pikrinsäure in Benzol: Vi., Év.

Pseudocumidin wird in Chloroform durch eine Lösung von unterbromigsaurem Natrium zu Azopseudocumol (Syst. No. 2099) oxydiert (Meigen, Nottebohm, *B.* **39**, 745). Liefert mit CrO_3 und verd. Schwefelsäure (Noelting, Baumann, *B.* **18**, 1151) oder mit Braunstein

und verd. Schwefelsäure (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **20**, 2395) p-Xylochinon (Bd. VII, S. 658). Bei der Bromierung in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat liefert Pseudocumidin 6-Brom-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol (ORTON, COATES, *Soc.* **91**, 54). Pseudocumidin gibt mit Chlorjod in salzsaurer Lösung 6-Jod-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol (KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2804). Diazotiert man Pseudocumidin in verd. Salzsäure und trägt die Lösung in eine eisessigsaure, mit Natriumacetat versetzte Lösung von Pseudocumidin ein, so erhält man 2.4.5.2′.4′.5′-Hexamethyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1147; vgl. LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 884). Beim Eintragen von Pseudocumidinnitrat in gut gekühlte konz. Schwefelsäure erhält man 3-Nitro- und 6-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol (NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 572). N_2O_5 reagiert mit Pseudocumidin in Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von 3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.4.5-Trimethyl-phenylnitramin (Syst. No. 2219) und 2.4.5-Trimethyl-benzoldiazoniumnitrat (HOFF, *A.* **311**, 96). Beim Kochen von Pseudocumiden mit Thionylchlorid in Benzol bildet sich Thionylpseudocumidin (MICHAELIS, *A.* **274**, 238).

Beim Erhitzen von Pseudocumidin mit Methyljodid auf 100° entstehen Methylpseudocumidin, Dimethylpseudocumidin und Trimethyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-ammoniumjodid (HOFMANN, *B.* **15**, 2896). Beim Erhitzen von Pseudocumidin mit überschüssigem Methyljodid und Sodalösung am Rückflußkühler entsteht Dimethylpseudocumidin (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **85**, 236). Beim Erhitzen von Pseudocumidin mit Methylenjodid entsteht 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 3088) (SENIER, COMPSON, *Soc.* **91**, 1934). Als Zwischenprodukt kann — bei vorsichtigem Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Kaliumhydroxyd — Methylen-di-pseudocumidin isoliert werden (SE., Co.). Beim Erhitzen eines Gemisches von 4 Mol.-Gew. Pseudocumidin mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid im Ölbad auf 140—150° entsteht N.N′-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-äthylendiamin (S. 1157) (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 256). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Pseudocumidin mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid 3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 200°, so entsteht 1.4-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-piperazin (Syst. No. 3460) (SE., Go.). Pseudocumidin liefert mit Pentamethylendibromid N.N′-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-pentamethylendiamin (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 856). Beim Erhitzen von salzsaurem Pseudocumidin mit Äthylalkohol auf 120—130° entsteht ein Produkt (Gemisch von Äthyl- und Diäthylpseudocumidin), das bei weiterem Erhitzen mit Äthyljodid im Druckrohr auf 260—280° 6-Amino-1.3.4-trimethyl-2.5-diäthyl-benzol (S. 1185) liefert (RUTTAN, *B.* **19**, 2383). Die Acetylierung von Pseudocumidin (EDLER, *B.* **18**, 629) durch Kochen mit Eisessig (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1146) oder besser mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *B.* **18**, 2661) führt zum Acetpseudocumidid (Monoacetyl-pseudocumidin) (S. 1153). Bei 1-stdg. Kochen von Pseudocumidin mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid werden 10% Monoacetyl- und 85% Diacetylpseudocumidin (S. 1154) gebildet (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 539). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Pseudocumidin mit 1 Mol.-Gew. Kaliumäthyloxalat auf 200° entsteht Oxalsäure-monopseudocumidid (S. 1154) (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **8**, 747). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Pseudocumidin mit 1 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 220°, so erhält man Oxalsäure-dipseudocumidid (S. 1154) (M., S.). Läßt man zu einer gut gekühlten Lösung von Pseudocumidin in Alkohol Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) tropfen, so entsteht Phthalsäure-dipseudocumidid (S. 1154) (ROGOW, *B.* **30**, 1443). Beim Erhitzen von Pseudocumidin mit Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) entsteht N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) (FROEHLICH, *B.* **17**, 1802). Beim Erhitzen von salzsaurem Pseudocumidin mit Phosgen entsteht 2.4.5-Trimethyl-phenylisocyanat (S. 1155) (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 34). Durch Vermischen wäßriger Lösungen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Pseudocumidin und Kaliumcyanat erhält man [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-harnstoff (S. 1154) (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 166). Schüttelt man 13 g Pseudocumidin mit 12 g Bromcyan in einer Lösung von 8,5 g $NaHCO_3$ in 750 ccm Wasser, so entsteht N-Cyan-pseudocumidin (S. 1155) (PI., *A. ch.* [8] **15**, 163). Pseudocumidin bildet mit Acetessigsäure-methylester bei gewöhnlicher Temperatur β-[2.4.5-Trimethyl-phenylimino]-buttersäure-methylester (S. 1156) (CONRAD, LIMPACH, *B.* **20**, 528). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Pseudocumidin mit 4 Mol.-Gew. KOH in 12%iger Lösung und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid entstehen nebeneinander Benzolsulfonsäure-pseudocumidid (S. 1157) und Dibenzolsulfonyl-pseudocumidin (S. 1157) (HINSBERG, KESSEL, *B.* **38**, 910). Durch Einw. von Bromcyan und Pyridin auf Pseudocumidin in Äther entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des Glutacondialdehyd-bis-[2.4.5-trimethyl-anils] bezw. des 1-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4.5-trimethyl-anils] (S. 1153) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 125; vgl. KÖ., *J. pr.* [2] **70**, 22, 53; ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 108).

Pseudocumidin findet Verwendung zur Herstellung des Azofarbstoffs Ponceau 4 R (*Schultz, Tab.* No. 83.)

Verbindung von Pseudocumidin mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{15}H_{16}O_6N_4 = C_9H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Purpurbraune Nadeln. F: 115° (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **85**,

239), 108—110° (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitrotoluol $C_{16}H_{18}O_6N_4 = C_9H_{13}N + C_7H_5O_6N_3$. Braune Nadeln (NOE., So., *B.* **39**, 78).

Salze des Pseudocumidins. $C_9H_{13}N + HCl$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (HOFMANN, *B.* **15**, 2896). — Nitrat. Schwer löslich in Wasser (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 22265; *Frdl.* **1**, 20; vgl. Ho., *B.* **15**, 2895). — $C_9H_{13}N + H_3PO_4$. Nadeln (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 244). — Neutrales Oxalat $2C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. F: 183° (ANSELMINO, *C.* **1906** I, 753). — Saures Oxalat $C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. F: 179° (ANSELMINO, *C.* **1906** I, 753). — Salz der Weinsäure $C_9H_{13}N + C_4H_6O_6$. F: 188—189° (ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566). — Salz der Citronensäure $C_9H_{13}N + C_6H_8O_7$. Warzenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133° (SCHNEIDER, *B.* **21**, 662), 136° (AN., *C.* **1903** II, 566). — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols, Pseudocumidinpikrat. Gelbes amorphes Pulver. F: gegen 200° (Bräunung); schwer löslich in Benzol (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1023). — Salz der 2-Brom-benzoesäure $C_9H_{13}N + C_7H_5O_2Br$. Farblose Nadeln (aus Petroläther oder heißem Wasser). F: 106—106,5°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **85**, 234). — Salz der 3-Brom-benzoesäure $C_9H_{13}N + C_7H_5O_2Br$. Nadeln (aus Benzol). F: 98,5°; leicht löslich in Alkohol, warmem Äther (SU., Ro.). — Salz der 2-Nitro-benzoesäure $C_9H_{13}N + C_7H_5O_4N$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 133—134° (SU., Ro.). — Salze der 3-Nitro-benzoesäure: Neutrales Salz $C_9H_{13}N + C_7H_5O_4N$. Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 129,5—130° (SU., Ro.). — Saures Salz $C_9H_{13}N + 2C_7H_5O_4N$. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 140—141° (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 595), 144° (SU., Ro.). — Salz der 4-Nitro-benzoesäure $C_9H_{13}N + C_7H_5O_4N$. Krystalle (aus Wasser). F: 160° (SU., Ro.). — Farblose Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-benzoesäure. *B.* Man mischt die Komponenten in kalter alkoholischer Lösung (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **39**, 78). Gibt beim Erhitzen der alkoh. Lösung das Additionsprodukt aus Pseudocumidin und 1.3.5-Trinitro-benzol (S. 1151). — Braune Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-benzoesäure. *B.* Man erwärmt die Komponenten in methylalkoholischer Lösung (NOE., So.) oder in alkoh. Lösung (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 587). Nadeln. F: 143—144° (NOE., So.). Färbt sich bei 150° dunkel und schmilzt bei 155° (Zers.) (LL., SU.). Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, reichlich in Aceton, in letzterem beim Erwärmen mit roter Farbe und grüner Fluorescenz (LL., SU.). Löslich in verd. Salzsäure mit roter Farbe (NOE., So.). — Salz der o-Toluylsäure $C_9H_{13}N + 2C_8H_8O_2$. Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 80—82,5° (SU., Ro.).

$2C_9H_{13}N + 2HCl + SnCl_2$. Blättchen (SCHAPER, *Z.* **1867**, 13; *J.* **1867**, 699). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Nadeln (Ho., *B.* **15**, 2896).

Methylpseudocumidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Pseudocumidin mit Methyljodid auf dem Wasserbade und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkalilauge, in der Trimethyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-ammoniumjodid unlöslich ist. Mit Salzsäure scheidet das restierende Basengemisch salzsaures Pseudocumidin ab; in Lösung bleiben die salzsauren Salze des Methyl- und Dimethylpseudocumidins. Man macht die Basen wieder frei und bringt durch Abkühlung das Methylpseudocumidin zum Auskrystallisieren (HOFMANN, *B.* **15**, 2896). — F: 44°. Kp: 237°. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln.

Dimethylpseudocumidin $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Pseudocumidin mit CH_3I und Sodalösung (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **85**, 236). Man destilliert Trimethyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd, erhalten aus seinem Jodid, mit Silberoxyd (HOFMANN, *B.* **15**, 2897). — Farbloses Öl. Kp: 219° (S., R.), 222° (Ho.). — Verbindung von Dimethylpseudocumidin mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln (S., R.). — Salze des Dimethylpseudocumidins. Salz der 2-Nitro-benzoesäure $C_{11}H_{17}N + 2C_7H_5O_4N$. Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 124,5° (S., R.). — Salz der 3-Nitro-benzoesäure $C_{11}H_{17}N + 2C_7H_5O_4N$. Farblose Prismen (aus Benzol). F: 119,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Petroläther (S., R.). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_{11}H_{17}N + C_7H_3O_8N_3$. Weiße Nadeln (aus Benzol). Wird bei ziemlich raschem Erhitzen bei 115° dunkel und schmilzt bei 120° (S., R.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol (S., R.). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (S., R.).

Trimethyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* s. im Artikel Methylpseudocumidin. — Jodid $C_{12}H_{20}N\cdot I$. Prismen (HOFMANN, *B.* **15**, 2896). — $2C_{12}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystallinisch. Schwer löslich (H.).

Pikrylpseudocumidin, 2'.4'.6'-Trinitro-2.4.5-trimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{14}O_6N_4 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Pseudocumidin in alkoh. Lösung (BUSCH, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 552). — Dunkelblutrote dichroitische Nadeln (aus Aceton), etwas hellere Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in heißem Alkohol, schwer in Äther.

Methylen-di-pseudocumidin, Bis-[2.4.5-trimethyl-anilino]-methan $C_{19}H_{26}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH]_2CH_2$. *B.* Man erhitzt 12 g Pseudocumidin, 9 g Methylenjodid und 10 g

KOH im Ölbad unter Rückfluß auf 190°, kühlt nach Eintritt der Reaktion einige Minuten und erhitzt dann von neuem mehrere Stunden (SENIER, COMPTON, *Soc.* **91**, 1934). — Farblose Krystalle (aus Aceton). Sehr leicht löslich in Äther, CS_2, Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol, Eisessig, löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$.

Verbindung aus Pseudocumidin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{25}H_{32}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus Thionylpseudocumidin (S. 1157) und Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **274**, 238). — Prismen (aus Alkohol). F: 108° (M.).

Verbindung aus Pseudocumidin, Zimtaldehyd und schwefliger Säure $C_{27}H_{34}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH(CH:CH \cdot C_6H_5)(SO_3H) + (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus Thionylpseudocumidin und Zimtaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **274**, 238). — Nadeln. F: 68° (M.).

Cinnamalpseudocumidin, Zimtaldehyd-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{18}H_{19}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Pseudocumidin (SCHIFF, *A.* **239**, 384). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°.

Dibromid des Cinnamalpseudocumidins $C_{18}H_{19}NBr_2$. Zur Konstitution vgl. JAMES, JUDD, *Soc.* **105** [1914], 1427. *B.* Aus Cinnamalpseudocumidin und Brom (SCHIFF, *A.* **239**, 384). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°.

Glutacondialdehyd-bis-[2.4.5-trimethyl-anil] bezw. 1-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{23}H_{28}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Das salzsaure Salz (ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 325) und das bromwasserstoffsaure Salz (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 125; **70**, 23, 52) entstehen analog den entsprechenden Anilinverbindungen (S. 204). — Goldglänzende Blättchen oder rötliche Nadeln. F: 93° (Zers.); leicht löslich in Aceton, weniger leicht in Alkohol (Z., H., M.). — $C_{23}H_{28}N_2 + HCl$. Dunkelrote, fast violette Nadeln (aus Alkohol), welche bei 134° unter Zersetzung schmelzen; rote Tafeln (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 144—145° (Z., H., M.). — $C_{23}H_{28}N_2 + HBr$. Dunkelrote, bei 100° scharlachrot werdende Nadeln. F: 158° (K.).

[Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-[2.4.5-trimethyl-anil], Bindon-mono-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{27}H_{21}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:C{<}{}^{C_6H_4}_{CH_2}{>}C:C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C{<}{}^{C_6H_4}_{CH}{>}C:C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$ [1]). *B.* Durch Erhitzen von Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden] (Bd. VII, S. 876) mit Pseudocumidin in Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3143). — Dunkelmetallische Nadeln (aus Alkohol oder wäßr. Aceton).

Salicylalpseudocumidin, Salicylaldehyd-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Pseudocumidin (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 443). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71° (korr.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Ameisensäure-pseudocumidid, Formpseudocumidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Destillation äquivalenter Mengen Pseudocumidin und Ameisensäure (SENIER, *B.* **18**, 2296). — Prismen (aus Alkohol). F: 121°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-formamidin $C_{19}H_{24}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Dichlormethyl-formamidin-hydrochlorid (Bd. II, S. 90) und Pseudocumidin in Benzol (DAINS, *B.* **35**, 2501). — Nadeln (aus Benzol). F: 160°. — $C_{19}H_{24}N_2 + HCl$. F: 236°. Sehr wenig löslich in Salzsäure und Wasser.

Essigsäure-pseudocumidid, Acetpseudocumidid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von Pseudocumidin (EDLER, *B.* **18**, 629) mit Eisessig (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1146) oder besser mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *B.* **18**, 2661; vgl. SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 539). — Nadeln. F: 161° (E.; N., B.), 164° (AU., *B.* **18**, 2661; vgl. *B.* **29**, 1105 Anm.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ (AU., *B.* **18**, 2661). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., *Ph. Ch.* **23**, 456.

Chloressigsäure-pseudocumidid, Chloracetpseudocumidid $C_{11}H_{14}ONCl = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf Pseudocumidin (KUHARA, CHIKASHIGÉ, *Am.* **27**, 13). — Nadeln. F: 158,5°.

Thioessigsäure-pseudocumidid, Thioacetpseudocumidid $C_{11}H_{15}NS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Durch Schmelzen von Essigsäure-pseudocumidid mit P_2S_5 (JACOBSON, NEY, *B.* **22**, 907). — Prismen (aus Alkohol). F: 114°.

[1]) Zur Konstitution vgl. die Anmerkung auf S. 915.

Diacetylpseudocumidin, N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-diacetamid $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Pseudocumidin und Acetanhydrid bei 1-stdg. Kochen, neben wenig Acetpseudocumidid (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 538). — Prismen (aus Petroläther). F: 59,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Barytwasser wird eine Acetylgruppe abgespalten.

Benzoesäure-pseudocumidid, Benzpseudocumidid $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Destillieren von Pseudocumidin mit einem Überschuß von Benzoesäure (GUDEMAN, *B.* **21**, 2553). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

Oxalsäure-monopseudocumidid, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-oxamidsäure $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Pseudocumidin mit 1 Mol.-Gew. Kaliumäthyloxalat auf 200° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 747). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. — $NaC_{11}H_{12}O_3N + 3H_2O$. Blättchen. — $KC_{11}H_{12}O_3N + C_{11}H_{13}O_3N$. Nadeln (aus Wasser). — $AgC_{11}H_{12}O_3N + C_{11}H_{13}O_3N$. Nadeln (aus Wasser). — $AgC_{11}H_{12}O_3N$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ca(C_{11}H_{12}O_3N)_2 + H_2O$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Oxalsäure-dipseudocumidid, N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-oxamid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Oxalsäure-monopseudocumidid für sich oder mit Acetylchlorid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 750). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Pseudocumidin mit 1 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 220° oder durch Einw. auf 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-diäthylester (M., S.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 230°.

Monothiooxalsäure-dipseudocumidid, Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-monothiooxamid $C_{20}H_{24}ON_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Dithiodiglykolsäure-dipseudocumidid (S. 1156) beim Kochen mit konz. Natronlauge (FREBICHS, WILDT, *A.* **360**, 114). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—180°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Phthalsäure-monopseudocumidid, N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalamidsäure $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 75 g Phthalsäureanhydrid mit 75 g Pseudocumidin und spaltet das hierbei entstandene N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) durch ½-stdg. Kochen mit alkoh. Kali (FROEHLICH, *B.* **17**, 1802, 1808). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 179°, dabei in Wasser und N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid zerfallend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Äther, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Phthalsäure-amid-pseudocumidid, N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer heißgesättigten, alkoholischen Lösung von N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit NH_3 (F., *B.* **17**, 1807). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Äußerst schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Liefert mit alkoh. Kali N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalamidsäure.

Phthalsäure-methylamid-pseudocumidid, N-Methyl-N'-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phthalamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) und Methylamin (F., *B.* **17**, 1808). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther.

Phthalsäure-allylamid-pseudocumidid, N-Allyl-N'-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phthalamid $C_{20}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) und Allylamin (F., *B.* **17**, 1808). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 179°.

Phthalsäure-dipseudocumidid, N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phthalamid $C_{26}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Aus Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und Pseudocumidin in Alkohol unter starker Kühlung (ROGOW, *B.* **30**, 1443). — Nädelchen. F: 227°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Äther.

[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylcyanamid und heißer verd. Salzsäure (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 165). Aus Pseudocumidinhydrochlorid und Kaliumcyanat (P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

N-Phenyl-N'-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Anilin und 2.4.5-Trimethyl-phenylisocyanat (S. 1155) in äther. Lösung (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 35). Aus Pseudocumidin und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1361). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (R.), 211—212° (G., B.).

N-p-Tolyl-N'-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen p-Toluidin und 2.4.5-Trimethyl-phenylisocyanat (s. u.) in äther. Lösung (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 36). Aus Pseudocumidin und p-Tolylisocyanat (S. 955) (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1362). — F: 220° (R.), 218° (O., B.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylisocyanat und Pseudocumidin (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **25**, 1089). Durch Kochen von 3 Tln. Pseudocumidin mit 1 Tl. Guajacolcarbonat (Bd. VI, S. 776) (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1103). Durch rasches und kurz andauerndes Erhitzen des — nicht näher beschriebenen — β-[2.4.5-Trimethyl-phenylimino]-buttersäure-äthylesters, erhalten aus Pseudocumidin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur, auf 250° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 528). — Nadeln (aus Alkohol). Nach GATTERMANN, CANTZLER schmilzt die Verbindung bei 274°, nach CONRAD, LIMPACH oberhalb 300°, nach CAZENEUVE, MOREAU verflüchtigt sie sich bei 280°, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Co., L.).

N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von O-Methyl-N-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff (s. u.) mit Salzsäure (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 221). — Nadeln (aus Chloroform). F: 207°.

O-Methyl-N-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Pseudocumidin auf Monothiokohlensäure-O-methylester-S-äthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 365; vgl. WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 211). — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol). F: 87—89°; sehr leicht löslich in Äther und Benzol (J., M.).

O-Äthyl-N-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff $C_{19}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pseudocumidin und Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) (J., M., *Am.* **32**, 368). — Prismen (aus Alkohol). F: 79—80°.

N-Cyan-pseudocumidin, 2.4.5-Trimethyl-phenylcyanamid $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus 13 g Pseudocumidin und 12 g Bromcyan in Gegenwart von 8,5 g $NaHCO_3$ und 750 ccm Wasser (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 163). — Prismen (aus Alkohol). F: 126°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und CCl_4, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Alkalien, unlöslich oder schwer löslich in verd. Säuren.

S-Äthyl-N-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{19}H_{22}ON_2S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 414).

[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsäure-carbäthoxymethylester $C_{14}H_{19}O_2NS_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Pseudocumidin mit CS_2, konzentriertem wäßrigem Ammoniak und etwas Alkohol und erwärmt das erhaltene Ammoniumsalz der N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dithiocarbamidsäure mit Chloressigester und wenig Alkohol auf dem Wasserbade (KALUZA, *M.* **30**, 702). — Prismen. F: 84°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther.

N-Benzoyl-N-cyan-pseudocumidin, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-benzoyl-cyanamid $C_{17}H_{16}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylcyanamid und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 166). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Petroläther und Äther, unlöslich in Wasser.

[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{19}H_{21}ONS_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N(CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. JAMIESON, *Am. Soc.* **26**, 177. — *B.* Aus dem — nicht näher beschriebenen — Benzoesäure-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-imid-chlorid und Kaliumäthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) in Benzol (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2473). — Dunkelrote Tafeln. F: 96—97° (T.).

2.4.5-Trimethyl-phenylisocyanat, 2.4.5-Trimethyl-phenylcarbonimid $C_{10}H_{11}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CO$. *B.* Aus salzsaurem Pseudocumidin und $COCl_2$ in der Hitze (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 34). — Flüssig. Kp: 225°.

ω-Phenyl-ω.ω'-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-biuret $C_{26}H_{29}O_2N_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-harnstoff und Phenylisocyanat (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 37). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 123°.

[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-glycyl-urethan $C_{14}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetylurethan (Bd. III, S. 26) und Pseudocumidin bei 100°

(FRERICHS, BRRUSTEDT, *J. pr.* [2] **66**, 258). — Nadeln (aus Alkohol von 60%). F: 154—155°. In kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-pseudocumidid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-pseudocumidid $C_{12}H_{16}O_2N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man gibt zu einer alkoh. Lösung von Pseudocumidin eine wäßr. Lösung von Chloressigsäure und kocht nach Zusatz von Rhodankalium (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 113). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt in ammoniakalischer Lösung mit H_2O_2 Dithiodiglykolsäure-dipseudocumidid.

Dithiodiglykolsäure-dipseudocumidid $C_{22}H_{28}O_2N_2S_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus [Carbaminyl-thioglykolsäure]-pseudocumidid in ammoniakalischer Lösung mit H_2O_2 (F., W., *A.* **360**, 113). — Krystalle (aus Eisessig). F: 194—195°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit konz. Natronlauge Monothioxalsäure-dipseudocumidid (S. 1154).

Salicylsäure-pseudocumidid $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. Pseudocumidin auf 100°, läßt einen geringen Überschuß von PCl_3 zutröpfeln und gießt das heiße Gemisch in Wasser (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 444). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (korr.). Schwer löslich in Äther, Benzol, löslich in Alkohol, Chloroform, leicht löslich in Aceton.

[4-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure]-pseudocumidid $C_{19}H_{23}ONS = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Äthyl-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352) mit 2.4.5-Trimethyl-phenylsenföl, $AlCl_3$ und CS_2, gießt den Schwefelkohlenstoff ab und zersetzt den Rückstand mit Wasser (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 587). — Gelbe Nadeln. F: 143°.

Citronensäure-dipseudocumidid $C_{24}H_{30}O_5N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ oder $[(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2C(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $\begin{array}{l}(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 — CO\end{array}\!\!>N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (Syst. No. 3372) mit verd. Natronlauge (SCHNEIDER, *B.* **21**, 661). — Krystallblätter (aus Alkohol). F: 194°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig. — Geht beim Erhitzen wieder in die Muttersubstanz über. — $NaC_{24}H_{29}O_5N_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 235—236°. Äußerst schwer löslich in Wasser, löslich in warmem Benzol und Eisessig.

Citronensäure-tripseudocumidid $C_{33}H_{41}O_4N_3 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Neben der Verbindung $\begin{array}{l}(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 — CO\end{array}\!\!>N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (Syst. No. 3372) beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Citronensäure mit mehr als 3 Mol.-Gew. Pseudocumidin auf 160° (SCHNEIDER, *B.* **21**, 660). — Krystallpulver. F: 185°. Unlöslich in Wasser. Langsam löslich in Alkohol. — Wird von NH_3 nicht angegriffen.

β-[2.4.5-Trimethyl-phenylimino]-buttersäure-methylester bezw. β-Pseudocumidino-crotonsäure-methylester $C_{14}H_{19}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester und Pseudocumidin bei gewöhnlicher Temperatur (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 528). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60,5°.

α-[(2.4.5-Trimethyl-phenylimino)-methyl]-acetessigsäure-äthylester bezw. α-[Pseudocumidino-methylen]-acetessigsäure-äthylester $C_{16}H_{21}O_3N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-formamidin (S. 1153) und Acetessigester bei 125°, neben α-[(2.4.5-Trimethyl-phenylimino)-methyl]-acetessigsäure-[2.4.5-trimethyl-phenylamid] (s. u.) (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1150). — Weiß. F: 98°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

α-[(2.4.5-Trimethyl-phenylimino)-methyl]-acetessigsäure-[2.4.5-trimethyl-phenylamid] bezw. α-Pseudocumidinomethylen-acetessigsäure-pseudocumidid $C_{23}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-formamidin (S. 1153) und Acetessigester bei 125°, neben α-[(2.4.5-Trimethyl-phenylimino)-methyl]-acetessigsäure-äthylester (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1150). — Krystalle (aus Eisessig). F: 183°.

β-[2.4.5-Trimethyl-phenylimino]-methylmalonsäure-äthylester-nitril, β-[2.4.5-Trimethyl-phenylimino]-α-cyan-propionsäure-äthylester bezw. Pseudocumidinomethylenmalonsäure-äthylester-nitril, β-Pseudocumidino-α-cyan-acrylsäure-äthylester $C_{15}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-formamidin (S. 1153) und Cyanessigester bei 125° (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1151). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 196°.

β-[2.4.5-Trimethyl-phenylimino]-methylmalonsäure-äthylester-[2.4.5-trimethyl-phenylamid] bezw. Pseudocumidinomethylenmalonsäure-äthylester-pseudocumidid $C_{24}H_{30}O_3N_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen von N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-formamidin (S. 1153) mit Malonester auf 150° (DAINS, *B.* **35**, 2508). — F: 180°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{20}H_{28}N_2$ = $[(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Pseudocumidin und 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid bei Gegenwart von Natriumcarbonat (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 256). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 168°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. — $C_{20}H_{28}N_2 + 2HNO_3$. Nadeln. F: 154°. — $C_{20}H_{28}N_2 + HgCl_2$. F: 150°. — $C_{20}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-N.N'-dianilinoformyl-äthylendiamin $C_{34}H_{38}O_2N_4$ = $[(CH_3)_3C_6H_2\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-äthylendiamin und Phenylisocyanat bei 180—190° (S., G., *Soc.* **79**, 260). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 191°.

α.ε-Di-pseudocumidino-pentan, N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-pentamethylendiamin $C_{23}H_{34}N_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumidin und Pentamethylendibromid (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 856). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116°.

1-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{23}H_{28}N_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ ist desmotrop mit **Glutacondialdehyd-bis-[2.4.5-trimethyl-anil]** $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$, S. 1153.

Benzolsulfonsäure-pseudocumidid $C_{15}H_{17}O_2NS$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben Dibenzolsulfonyl-pseudocumidin aus Pseudocumidin, 4 Mol.-Gew. KOH in 12%iger Lösung und 1½ Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid (HINSBERG, KESSLER, *B.* **38**, 910). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 136—137°.

Thionylpseudocumidin $C_9H_{11}ONS$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:SO$. *B.* Durch Zufließenlassen von 28 g Thionylchlorid zu einer Lösung von 30 g Pseudocumidin in 60 g Benzol und Erhitzen am Rückflußkühler (MICHAELIS, *A.* **274**, 238). — Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt gegen —10°. Siedet unter partieller Zersetzung bei 246°, siedet unzersetzt unter 20 mm Druck bei 129°. D^{14}: 1,078. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

Dibenzolsulfonyl-pseudocumidin $C_{21}H_{21}O_4NS_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben Benzolsulfonsäure-pseudocumidid aus Pseudocumidin, 4 Mol.-Gew. KOH in 12%iger Lösung und 1½ Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid (H., K., *B.* **38**, 910). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187°.

N-Nitro-pseudocumidin, 2.4.5-Trimethyl-phenylnitramin $C_9H_{12}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

Dimeres Phosphorsäure-[2.4.5-trimethyl-anilid]-[2.4.5-trimethyl-anil], dimeres „Oxyphosphazopseudocumolcumidid" $C_{36}H_{46}O_2N_4P_2$ = $[(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:PO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{PO[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]}{PO[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]}>N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (MICHAELIS, SILBERSTEIN, *B.* **29**, 728; M., *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291) oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_3C_6H_2\cdot N}{(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH}>P<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>P<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_6H_2(CH_3)_3}{NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3}$ (ODDO, *G.* **29** II, 340). *B.* Durch 48-stdg. Erhitzen von 4 Mol.-Gew. salzsaurem Pseudocumidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ im Ölbad auf 145° (M., S., *B.* **29**, 727). — F: 217° (M., S.).

Dimeres Thiophosphorsäure-O-äthylester-[2.4.5-trimethyl-anil], dimerer „Sulfophosphazopseudocumoläthyläther" $C_{22}H_{32}O_2N_2S_2P_2$ = $[(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:PS\cdot O\cdot C_2H_5]_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{PS(O\cdot C_2H_5)}{PS(O\cdot C_2H_5)}>N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Aus dimerem Thiophosphorsäure-chlorid-[2.4.5-trimethyl-anil] (s. u.), gelöst in Benzol, und Natriumäthylat in Alkohol (MICHAELIS, KÄRSTEN, *B.* **28**, 1246). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 201°. Schwer löslich in Äther und Eisessig.

Dimeres Thiophosphorsäure-chlorid-[2.4.5-trimethyl-anil], dimeres „Sulfophosphazopseudocumolchlorid" $C_{18}H_{22}N_2Cl_2S_2P_2$ = $[(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:PSCl]_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{PSCl}{PSCl}>N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Zur Molekulargröße vgl. MICHAELIS, *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291. — *B.* Bei 3—4-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Pseudocumidin mit 2 Mol.-Gew. $PSCl_3$ (M., K., *B.* **28**, 1246). — Nadeln (aus Benzol). F: 257°. Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in heißem Alkohol, Äther und Ligroin.

6-Brom-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Brom-2.4.5-trimethyl-anilin (von ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 54, 6-Brom-pseudocumidin genannt) $C_9H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pseudocumidin in Eisessig durch Bromierung bei Gegenwart von Natriumacetat (O., C., B., *Soc.* **91**, 54). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°.

CH_3; Br, CH_3; H_2N; CH_3

Acetylderivat $C_{11}H_{14}ONBr = (CH_3)_3C_6HBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Brom-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid auf 100° (O., C., B., *Soc.* **91**, 54). — Prismen. F: 206°.

6-Jod-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Jod-2.4.5-trimethyl-anilin (von KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2804, o-Jod-pseudocumidin genannt) $C_9H_{12}NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlorjod auf Pseudocumidin in salzsaurer Lösung (KERSCHBAUM, *B.* **28**, 2804). — Nadeln. F: 93°.

CH_3; I, CH_3; H_2N; CH_3

3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 3-Nitro-2.4.5-trimethyl-anilin (von NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 572, und von HOFF, *A.* **311**, 96, m-Nitro-pseudocumidin genannt) $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von eso-Trinitro-pseudocumol (Bd. V, S. 405) mit alkoh. Schwefelammonium in der Hitze (FITTIG, LAUBINGER, *A.* **151**, 262; vgl. MAYER, *B.* **19**, 2312). Neben 6-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol (s. u.) beim Eintragen von Pseudocumidinnitrat in gut gekühlte konz. Schwefelsäure (NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 572). Bei Einw. von N_2O_5 auf Pseudocumidin in Tetrachlorkohlenstoff (HOFF, *A.* **311**, 96). Beim Erhitzen der 3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° (M., *B.* **20**, 968) oder mit Wasser auf 180° (M.; BLANKSMA, *R.* **24**, 48). — Goldgelbe Nadeln. F: 137° (F., L.; M.), 138° (B.). Sublimierbar (F., L.) und mit Wasserdampf flüchtig (H.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (F., L.). — $C_9H_{12}O_2N_2+HCl$. Quadratische Tafeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (F., L.). — $2C_9H_{12}O_2N_2+H_2SO_4+H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (F., L.).

CH_3; CH_3; H_2N, NO_2; CH_3

6-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-anilin (von NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 571, o-Nitro-pseudocumidin genannt) $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zerlegen des Acetylderivates (EDLER, *B.* **18**, 629). Entsteht neben dem 3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol (s. o.) beim Eintragen von Pseudocumidinnitrat in gut gekühlte konz. Schwefelsäure (N., ST.). — Hellrote Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 46—47° (E.), 46° (N., ST.). Sehr leicht löslich in Äther (E.).

CH_3; O_2N, CH_3; H_2N; CH_3

Acetylderivat $C_{11}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von Essigsäure-pseudocumidid (S. 1153) (EDLER, *B.* **18**, 629). — Prismen (aus Alkohol). F: 193° bis 194° (E.), 202—204° (AUWERS, *B.* **18**, 2661; vgl. *B.* **26**, 1105 Anm.). Fast unlöslich in Äther, mäßig löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform (AU., *B.* **18**, 2661). — Liefert mit Zinn und Essigsäure 2.4.5.7-Tetramethyl-benzimidazol (Syst. No. 3477) (E.).

N.N'-Bis-[3 oder 6-nitro-2.4.5-trimethyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{20}H_{26}O_4N_4 = [(CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot NH\cdot CH_2—]_2$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-äthylendiamin mit konz. Salpetersäure in Eisessiglösung (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 257). — Gelbes Pulver. F: 97—98°.

N.N'-Bis-[6 oder 3-nitro-2.4.5-trimethyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{20}H_{26}O_4N_4 = [(CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot NH\cdot CH_2—]_2$. *B.* Durch Lösen von N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-äthylendiamin in konz. Salpetersäure (S., G., *Soc.* **79**, 257). — F: 49—50°.

6-Brom-3-nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Brom-3-nitro-2.4.5-trimethyl-anilin $C_9H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol oder aus 3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) und Brom in Eisessig (BLANKSMA, *R.* **24**, 48). — Hellgelbe Nadeln. F: 150°.

CH_3; Br, CH_3; H_2N, NO_2; CH_3

3.6-Dinitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dinitro-2.4.5-trimethyl-anilin, eso-Dinitro-pseudocumidin $C_9H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen des zugehörigen Acetylderivates (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (AUWERS, *B.* **18**, 2662). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (AU., *B.* **18**, 2662; vgl. *B.* **26**, 1105 Anm.).

CH_3; O_2N, CH_3; H_2N, NO_2; CH_3

Acetylderivat $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Essigsäure-pseudocumidid in Salpeterschwefelsäure (AUWERS, *B.* **18**, 2661). — F: 280° (AU.,

B. **18**, 2661; vgl. *B.* **29**, 1105 Anm.). Sublimierbar; schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; wird durch Alkalien oder konz. Salzsäure nicht verseift, wohl aber durch konz. Schwefelsäure (Au., *B.* **18**, 2661).

17. ***6-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Amino-pseudo-cumol, 2.3.5-Trimethyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 404) mit Eisenfeile und Essigsäure (Edler, *B.* **18**, 630). — Krystalle. F: 36°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

CH_3, H_2N, CH_3, CH_3

18. ***Derivat,*** das entweder zum ***3-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol*** (No. 15) oder zum ***6-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol*** (No. 17) gehört.

5-Fluor-3 oder 6-amino-1.2.4-trimethyl-benzol $C_9H_{12}NF = (CH_3)_3C_6HF \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Fluor-3 oder 6-nitro-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 404) mit Eisen und Essigsäure (Töhl, Müller, *B.* **26**, 1113). — Flüssig. — Oxalat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{11}H_{14}ONF = (CH_3)_3C_6HF \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 118° (T., M., *B.* **26**, 1113).

19. ***1¹-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 1¹-Amino-pseudocumol, 2.4-Dimethyl-benzylamin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion einer Lösung von 10 g des Nitrils der 2.4-Dimethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 533) in 160 g absol. Alkohol mit 16 g Natrium (Hinrichsen, *B.* **21**, 3083). Aus dem Azin des 2.4-Dimethyl-benzaldehyde $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 311) durch Reduktion mit Zinkstaub + Eisessig in Alkohol, neben Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-amin (Curtius, Haager, *J. pr.* [2] **62**, 113). — Flüssig. Kp: 218—219°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Hi.). — $C_9H_{13}N + HCl$. Nadeln oder Blättchen. F: 210° (Hi.), 212° (C., Ha.). — $C_9H_{13}N + HNO_3$. Nadeln. F: 157—158° (Hi.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 223° (Hi.). — $C_9H_{13}N + CdI_2$. Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Hi.). — $2C_9H_{13}N + 2HI + CdI_2$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol (Hi.). — $C_9H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 205° (Hi.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 226—227° (C., Ha.), 226—228° (Hi.).

$CH_2 \cdot NH_2$, CH_3, CH_3

Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-amin, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dibenzylamin $C_{18}H_{23}N = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-benzaldazin (Bd. VII, S. 311) durch Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol, neben 2.4-Dimethyl-benzylamin (Curtius, Haager, *J. pr.* [2] **62**, 113; Harding, Cohen, *Am. Soc.* **25**, 1091; vgl. Francesco, Mundici, *G.* **32** II, 467). — Halbfeste, etwas gelbliche Masse, die bei 28,5° erstarrt (Cu., Haa.). Kp_{14}: 217—218° (Cu., Haa.). Sehr leicht löslich in organischen Mitteln (Cu., Haa.). — $C_{18}H_{23}N + HCl$. Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 226—227° (Cu., Haa.), 227° (Har., Co.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol (Cu., Haa.), sehr leicht löslich in Benzol (Har., Co.). — $C_{18}H_{23}N + HNO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 147°; sehr beständig (Cu., Haa.). — $C_{18}H_{23}N + HNO_3$. Tafeln. F: 211° (Cu., Haa.), 215° (Har., Co.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol (Cu., Haa.). — Pikrat $C_{18}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 142° bis 143° (Cu., Haa.), 142° (Har., Co.). — $2C_{18}H_{23}N + 2HCl + HgCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 157° (Cu., Haa.), 157,5° (Har., Co.). — $2C_{18}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (Cu., Haa.; Har., Co.).

Benzoyl-[2.4-dimethyl-benzylamin] $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2 g 2.4-Dimethyl-benzylamin mit 2 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (Hinrichsen, *B.* **22**, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln.

[2.4-Dimethyl-benzyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von salzsaurem 2.4-Dimethyl-benzylamin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (Hi., *B.* **22**, 122). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 184,5°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Erwärmen von 10 g 2.4-Dimethyl-benzylamin und 4,5 g CS_2 in Alkohol auf dem Wasserbade (Hi., *B.* **22**, 123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°.

N-Nitroso-2.4.2'.4'-tetramethyl-dibenzylamin, Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-nitrosamin $C_{18}H_{22}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2]_2N \cdot NO$. *B.* Aus dem Nitrit des 2.4-Dimethyl-benzylamins beim Digerieren mit siedendem Alkohol (Curtius, Haager, *J. pr.* [2] **62**, 116). — Gelbliche Körner (aus Alkohol). F: 73°.

20. ***2-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol, eso-Amino-mesitylen, 2.4.6-Trimethyl-anilin, Mesidin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von eso-Nitro-mesitylen (Bd. V, S. 410) mit Zinn und Salzsäure (FITTIG, STORER, *A.* **147**, 3). Beim Erhitzen von Trimethyl-phenylammoniumjodid (S. 159) im Druckrohr auf 335° (HOFMANN, *B.* **5**, 715; **8**, 61). Beim Erhitzen von salzsaurem asymm. m-Xylidin (S. 1114) (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2681; vgl. EISENBERG, *B.* **15**, 1012), von salzsaurem vic.-o-Xylidin (S. 1101) (NOE., FO., *B.* **18**, 2681), von salzsaurem Anilin, salzsaurem o- oder p-Toluidin (LIMPACH, *B.* **21**, 641) mit Methylalkohol im Druckrohr auf ca. 300°. In kleiner Menge durch 6-stdg. Erwärmen von Mesitylen mit salzsaurem Hydroxylamin und $AlCl_3$ (GRAEBE, *B.* **34**, 1780). Beim Erhitzen von eso-Acetyl-mesitylen (Bd. VII, S. 332) mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im Druckrohr auf 160° entsteht Acetmesidid; es liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr Mesidin (FEITH, DAVIES, *B.* **24**, 3546). — Flüssig. Erstarrt noch nicht bei —15°; Kp: 229° bis 230° (LADENBURG, *A.* **173**, 172), 227° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* **8**, 58). D: 0,9633 (HOF., *B.* **5**, 717). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in verdünnter Schwefelsäure m-Xylochinon (Bd. VII, S. 657) (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1151). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Mesidin in Salzsäure und Erwärmen der Mischung erhält man 4-Brom-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol (E. FISCHER, WINDAUS, *B.* **33**, 1974). Mesidin liefert, in 10 Tln. konz. Schwefelsäure gelöst, mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure bei 0° 4-Nitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol, mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure 4.6-Dinitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol (NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 570). Beim Erwärmen von Mesidin mit Thionylchlorid in Benzol entsteht Thionylmesidin (MICHAELIS, *A.* **274**, 240). Mesidin liefert bei wiederholter Behandlung mit Methyljodid (HOFMANN, *B.* **5**, 718) sowie beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid und Sodalösung (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **85**, 236) Dimethylmesidin. Durch Einw. von Acetylchlorid auf Mesidin unter Kühlung (LADENBURG, *A.* **173**, 172) oder durch längeres Kochen der Base mit Eisessig (LA.; BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* **8**, 58) erhält man Acetmesidid. Mesidin reagiert mit Chlorameisensäureäthylester in wasserfreiem Äther unter Bildung von [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-urethan (EISENBERG, *B.* **15**, 1016). Beim Erhitzen von Mesidin mit Schwefelkohlenstoff bildet sich N.N'-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff (EI., *B.* **15**, 1013). Erhitzt man Mesidin mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Alkali, so entsteht 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl (EI., *B.* **15**, 1012). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 583.

Verbindung von Mesidin mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Braunrote Nadeln. F: 120—122° (NOELTING, SOMMERHOFF, *B.* **33**, 77).

Salze des Mesidins. $C_9H_{13}N + HCl$. Säulen (FI., STOR.). — Oxalat $2C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser; läßt sich nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisieren (FI., STOR.). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_9H_{13}N + C_7H_3O_8N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 166,5° (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 588). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + SnCl_2$. Schwer lösliche Nadeln (FI., STOR.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (HOF., *B.* **5**, 717).

Methylmesidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Mesidin in wäßr. Suspension mit Dimethylsulfat (ULLMANN, *A.* **327**, 110). — Flüssig. Mit Wasserdampf flüchtig. Kp_{739}: 228—229°.

Dimethylmesidin $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Mesidin durch wiederholte Behandlung mit Methyljodid (HOFMANN, *B.* **5**, 718; vgl. HO., MARTIUS, *B.* **4**, 747). Durch Kochen von Mesidin mit überschüssigem Methyljodid und Wasser unter Zusatz von Natriumcarbonat (SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* **85**, 236). Aus Mesidin mit Dimethylsulfat bei 150°, neben Methylmesidin (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **33**, 4289). — Leichtbewegliches, angenehm riechendes Öl. Kp: 213—214° (HO.); Kp_{716}: 213,3—213,5°; Kp_{12}: 93,5—94° (BA., RU.). D: 0,9076 (HO.); $D_4^{20,5}$: 0,905 (BA., RU.). — Verbindet sich selbst bei 150° nicht mit Methyljodid (HO.). Liefert beim Eintropfen seiner schwefelsauren Lösung in viel überschüssige Salpetersäure (D: 1,5) 4.6-Dinitro-2-methylnitramino-1.3.5-trimethyl-benzol (S. 1163) (KLOBBIE, *R.* **6**, 33). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_{11}H_{17}N + C_7H_3O_8N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 105° dunkel und zersetzt sich bei 116—117° (SU., RO.).

Verbindung aus Mesidin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{25}H_{32}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus Thionylmesidin und Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **274**, 240). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (M.).

N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-isobenzaldoxim $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N\overset{}{\underset{O}{<\!\!>}}CH \cdot C_6H_5$ und im Benzalrest substituierte Derivate s. Syst. No. 4194.

Verbindung aus Mesidin, Anisaldehyd und schwefliger Säure $C_{26}H_{34}O_4N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)(SO_3H) + (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**,

4076). *B.* Aus Thionylmesidin, Mesidin und Anisaldehyd in alkoh. Lösung (MICHAELIS, *A.* **274**, 240). — Nadeln. F: 79,5° (M.). Beim Stehen der alkoh. Lösung an der Luft scheidet sich Anisalmesidin (s. u.) aus (M.).

Anisalmesidin, Anisaldehyd-[2.4.6-trimethyl-anil] $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bildet sich, wenn man die alkoh. Lösung der Verbindung aus Mesidin, Anisaldehyd und schwefliger Säure (S. 1160) an der Luft stehen läßt (MICHAELIS, *A.* **274**, 240). — Prismen. F: 67°.

N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-isoanisaldoxim $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

Ameisensäure-mesidid, Formmesidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von Mesidin mit Ameisensäure (LIMPACH, *B.* **21**, 641; HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 749). Entsteht auch aus der anti-Form des 2.4.6-Trimethyl-benzaldoxims (Bd. VII, S. 326) durch Einw. von 1 Mol.-Gew. PCl_5 in der Kälte und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (H., LU.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (LI.), 176° (H., LU.). Leicht löslich in heißem Wasser (H., LU.). — Liefert mit PCl_5 dimeres Formmesididchlorid (s. u.) (H., LU.). — $NaC_{10}H_{12}ON$ (WHEELER, *Am.* **23**, 467).

Dimeres Formmesidid $C_{20}H_{26}O_2N_2$. Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege in Phenol ermittelt (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 751). — *B.* Aus dimerem Formmesididchlorid (s. u.) beim Erwärmen mit Alkohol, wie auch beim Auflösen in Schwefelsäure (H., LU., *B.* **28**, 751). — Krystalle (aus Toluol). F: 285°. Sublimierbar. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure und Phenol, schwer in Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien auf 100° nicht verändert. Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 200° in Mesidin und Ameisensäure. Beim Erwärmen mit PCl_5 und $POCl_3$ entsteht dimeres Formmesididchlorid.

Dimeres Formmesididchlorid $C_{20}H_{24}N_2Cl_2$. Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege in Benzol ermittelt (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 750). — *B.* Aus Formmesidid und PCl_5 (H., LU., *B.* **28**, 750). Entsteht neben 2.4.6-Trimethyl-benzonitril bei raschem Eintragen der anti-Form des 2.4.6-Trimethyl-benzaldoxims (Bd. VII, S. 326) in überschüssiges, mit wenig Äther überschichtetes PCl_5 (H., LU.). Beim Erwärmen von dimerem Formmesidid mit PCl_5 und $POCl_3$ (H., LU.). — Citronengelbe Nadeln (aus Äther). F: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, sehr leicht in Benzol. — Beim Erwärmen mit Alkohol wie auch beim Lösen in konz. Schwefelsäure entsteht dimeres Formmesidid.

Essigsäure-mesidid, Acetmesidid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Mesidin und Acetylchlorid unter guter Kühlung (LADENBURG, *A.* **179**, 172). Durch Erhitzen von Mesidin mit Eisessig am Rückflußkühler (LA.; BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* **8**, 58). Bei 6-stdg. Erhitzen von eso-Acetyl-mesitylen (Bd. VII, S. 332) mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im Druckrohr auf 160° (FEITH, DAVIES, *B.* **24**, 3546). — Prismen (aus Alkohol). F: 216—217° (LA.; F., D.), 216° (B., LE.). Sublimiert unzersetzt; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (LA.).

Essigsäure-methylmesidid, N-Methyl-acetmesidid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus rohem Methylmesidin mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **36**, 4290). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51—51,5°. Kp_{13}: 150—150,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzoesäure-mesidid, Benzmesidid $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 55). F: 204° (HÜBNER, v. SCHACK, *B.* **10**, 1711). — Liefert beim Nitrieren neben einem bei ca. 300° schmelzenden Trinitroderivat 4-Nitro-2-benzamino-1.3.5-trimethyl-benzol (S. 1163) (H., v. SCH.).

[3-Nitro-benzoesäure]-mesidid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzoylchlorid und Mesidin (HÜBNER, v. SCHACK, *B.* **10**, 1711; v. SCH., Dissertation [Göttingen 1876], S. 17). — Prismen. Monoklin prismatisch (WICKEL, *J.* **1884**, 463; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 166). F: 205—206°; unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig (v. SCH.).

[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-urethan $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mesidin und Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther (EISENBERG, *B.* **15**, 1016). — Nadeln (aus Wasser). F: 61—62°. Nicht unzersetzt destillierbar. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

N.N'-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylisocyanat (S. 1162) und Mesidin (EI., *B.* **15**, 1017). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-guanidin $C_{19}H_{25}N_3 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH]_2C:NH$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Bis-[2.4.6-

trimethyl-phenyl]-thioharnstoff (s. u.) mit alkoh. Ammoniak und PbO (Ei., *B.* **15**, 1014). — Prismen (aus Alkohol). F: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-thiocarbamidsäure-O-äthylester, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-monothiourethan $C_{12}H_{17}ONS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl (s. u.) und Alkohol bei 140° (Eisenberg, *B.* **15**, 1015). — Nadeln. F: 88°. Löslich in Alkohol, Äther, in warmer Natronlauge oder Barytwasser.

[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl (s. u.) und NH_3 (Ei., *B.* **15**, 1013). — Blättchen (aus Alkohol). F: 222°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol.

N-Phenyl-N'-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl (s. u.) und Anilin (Ei., *B.* **15**, 1014). — Nadeln. F: 193°.

N-o-Tolyl-N'-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl (s. u.) und o-Toluidin (Ei., *B.* **15**, 1014). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

N.N'-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Erhitzen von Mesidin mit CS_2 (Ei., *B.* **15**, 1013). Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl (s. u.) und Mesidin in alkoh. Lösung (Ei.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. — Liefert mit konz. H_3PO_4 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl.

2.4.6-Trimethyl-phenylisocyanat, 2.4.6-Trimethyl-phenylcarbonimid $C_{10}H_{11}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CO$. *B.* Durch Destillation von 1 Tl. [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-urethan mit 2 Tln. P_2O_5 (Ei., *B.* **15**, 1017). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 218—220°.

N.N'.N''-Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-guanidin $C_{28}H_{35}N_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:C[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff, Mesidin, PbO und Alkali (Ei., *B.* **15**, 1014). — Krystalle. F: 225°. Leicht löslich in Alkohol.

2.4.6-Trimethyl-phenylisothiocyanat, 2.4.6-Trimethyl-phenylsenföl $C_{10}H_{11}NS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CS$. *B.* Beim Erhitzen von Mesidin mit 2 Tln. CS_2, Alkohol und etwas Kali (Ei., *B.* **15**, 1012). — Nadeln. F: 64°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

β-[2.4.6-Trimethyl-phenylimino]-α-methyl-n-valeriansäure-nitril $C_{15}H_{20}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von α-Propionyl-propionsäure-nitril (Bd. III, S. 687) mit Mesidin auf 240° (Bouveault, *Bl.* [3] **4**, 645). — Krystalle. F: 114—115°.

Thionylmesidin $C_9H_{11}ONS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:SO$. *B.* Aus Mesidin und Thionylchlorid in Benzol (Michaelis, *A.* **274**, 240). — Erstarrt bei —11°. Siedet fast unzersetzt bei 241°. Mit Wasserdampf flüchtig. D^{14}: 1,121.

Dimere Phosphorsäure-[2.4.6-trimethyl-anilid]-[2.4.6-trimethyl-anil], dimeres „Oxyphosphazomesitylenmesidid" $C_{36}H_{46}O_2N_4P_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:PO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N<\begin{matrix}PO[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]\\PO[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]\end{matrix}>N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (Michaelis, Silberstein, *B.* **29**, 728; M., *A.* **326**, 147; **407** [1915], 291) oder $\begin{matrix}(CH_3)_3C_6H_2\cdot N\\(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\end{matrix}>P<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>P<\begin{matrix}N\cdot C_6H_2(CH_3)_3\\NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}$ (Oddo, *G.* **26** II, 340). *B.* Bei 48-stdg. Erhitzen von 4 Mol.-Gew. salzsaurem Mesidin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 145° (M., S.). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 240°; schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig (M., S.).

4-Brom-2-amino-1.6.5-trimethyl-benzol, 3-Brom-2.4.6-trimethyl-anilin, eso-Brom-mesidin $C_9H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von Mesidin in konz. Salzsäure und Erwärmen der Flüssigkeit (E. Fischer, Windaus, *B.* **33**, 1974). — Durchsichtige Tafeln (aus Ligroin). F: 39°. Leicht löslich.

(Formel: CH_3, NH_2, CH_3, CH_3, Br)

4-Nitro-2-amino-1.6.5-trimethyl-benzol, 3-Nitro-2.4.6-trimethyl-anilin, eso-Nitro-mesidin $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Mit schlechter Ausbeute durch Reduktion von eso-Dinitro-mesitylen (Bd. V, S. 411) mit alkoh. Schwefelammonium (Maule, *A.* **71**, 137; Ladenburg, *A.* **179**, 165; Knecht, *A.* **215**, 98). Durch Nitrieren von Acetmesidid und Zerlegen des gebildeten 4-Nitro-2-acetamino-1.3.5-trimethyl-benzols (S. 1163) mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150—160° (La., *A.* **179**, 173; Biedermann, Ledoux, *B.* **6**, 58). Aus Mesidin, gelöst in 10 Tln. konz. Schwefelsäure, und 1 Mol.-Gew. Salpetersäure bei 0° (Noelting, Stoecklin, *B.* **24**, 570). — *Darst.* Man erhitzt ein mit H_2S gesättigtes Gemisch aus 100 g eso-Dinitro-mesitylen, 100 g 30%igem Ammoniak und 300 g absol. Alkohol im Autoklaven 20 Stunden auf 100° (Küster, Stallberg, *A.* **276**, 214; vgl. Klobbie, *R.* **6**, 32). — Goldgelbe Nadeln (aus

(Formel: CH_3, NH_2, CH_3, CH_3, NO_2)

Alkohol). F: 75° (HÜBNER, v. SCHACK, *B.* **10**, 1711), 74° (LA.), 73—74° (N., STOE.), 73° (KL.; LA.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (MAU.). — Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert (B., LE.). — Salze: MAULE. $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Farblose Nadeln. Verliert beim Behandeln mit Wasser Säure. — $C_9H_{12}O_2N_2 + H_3PO_4$. Orangegelbe Blätter. — $2\,C_9H_{12}O_2N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$.

4-Nitro-2-acetamino-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{11}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Acetmesidid (S. 1161) in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* **6**, 58) oder beim Behandeln von Acetmesidid mit reiner rauchender Salpetersäure, welche mit etwas gewöhnlicher Salpetersäure verdünnt ist (LADENBURG, *A.* **173**, 173). Aus 4-Nitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol (S. 1162) und Acetylchlorid (LA., *B.* **7**, 1134). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (LA.), 182° (B., LE.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol (LA.). Löst sich in rauchender Salzsäure und wird daraus nicht durch Wasser, sondern nur auf Zusatz von NH_3 ausgeschieden (LA.). — Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert (B., LE.).

4-Nitro-2-benzamino-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzmesidid mittels rauchender Salpetersäure (HÜBNER, v. SCHACK, *B.* **10**, 1711). — Krystalle. F: 168,5°.

4-Nitro-2-[3-nitro-benzamino]-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{16}H_{15}O_5N_3 = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Entsteht beim Nitrieren von [3-Nitro-benzoesäure]-mesidid in Eisessig mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung (HÜBNER, v. SCHACK, *B.* **10**, 1711; v. SCH., Dissertation Göttingen [1876], S. 21). — Krystalle. F: 207—208° (v. SCH.).

4-Nitro-2-benzolsulfamino-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{15}H_{16}O_4N_2S = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol mit Benzolsulfochlorid in siedendem Toluol oder Pyridin, sowie nach SCHOTTEN-BAUMANN (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 1299). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 162—163°.

4-Nitro-2-thionylamino-1.3.5-trimethyl-benzol $C_9H_{10}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot N{:}SO$. *B.* Durch Kochen von 5 g 4-Nitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol in Benzol mit 3,5 g Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 241). — Hellgelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 77°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Petroläther.

4.6-Dinitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol, 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-anilin, eso-Dinitro-mesidin $C_9H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von eso-Trinitro-mesitylen (Bd. V, S. 412) mit alkoh. Schwefelammonium (FITTIG, *A.* **141**, 138). Aus Mesidin, gelöst in konz. Schwefelsäure, und 2 Mol.-Gew. Salpetersäure bei 0° (NOELTING, STOECKLIN, *B.* **24**, 570). Durch Erhitzen von 4.6-Dinitro-2-acetamino-1.3.5-trimethyl-benzol (s. u.) mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 160° (LADENBURG, *A.* **179**, 168). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (F.), 193—195° (LA.). So gut wie unlöslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol; löst sich in konz. Salzsäure (F.).

CH₃ / O₂N– –NH₂ / CH₃– –CH₃ / NO₂

4.6-Dinitro-2-acetamino-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst 4-Nitro-2-acetamino-1.3.5-trimethyl-benzol (s. o.) in einem Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und $1^1/_2$ Vol. konz. Schwefelsäure (LADENBURG, *A.* **173**, 167). — Nadeln. F: 275°. Löslich in etwa 20 Tln. siedenden Alkohols. — Wird von rauchender Salzsäure bei 160° im Druckrohr in Dinitromesidin und Essigsäure gespalten.

4.6-Dinitro-2-[3-nitro-benzamino]-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{16}H_{14}O_7N_4 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Entsteht beim Nitrieren von [3-Nitro-benzoesäure]-mesidid mit stark gekühlter rauchender Salpetersäure (HÜBNER, v. SCHACK, *B.* **10**, 1711; v. SCH., Dissertation Göttingen [1876], S. 19). — Nadeln. F: 307°.

4.6-Dinitro-2-thionylamino-1.3.5-trimethyl-benzol $C_9H_9O_5N_3S = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot N{:}SO$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g 4.6-Dinitro-2-amino-1.3.5-trimethyl-benzol in Benzol mit 3 g Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 242). — Dunkelgelbe Nädelchen (aus Petroläther + Benzol). F: 127°.

4.6-Dinitro-2-methylnitramino-1.3.5-trimethyl-benzol $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Tl. Dimethylmesidin, gelöst in dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, in 10—12 Tle. Salpetersäure (D: 1,5) (KLOBBIE, *R.* **6**, 33). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 137—138°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther, leicht in Benzol und Aceton, fast unlöslich in Petroläther. Wird durch Aufkochen mit Kalilauge nicht verändert.

21. ***1¹-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol, 1¹-Amino-mesitylen, 3.5-Dimethyl-benzylamin, Mesitylamin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von ω-Nitro-mesitylen (Bd. V, S. 411) mit Zinn + Salzsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1863; Ж. **31**, 268; *C.* **1899** I, 1238).

CH₂·NH₂ / CH₃– –CH₃

Bei 6-stdg. Erhitzen von N-Mesityl-phthalimid (Syst. No. 3210), erhalten durch Erhitzen von Mesitylbromid (Bd. V, S. 408) mit Phthalimidkalium (Syst. No. 3207) auf 220—235°, mit 5 Tln. konz. Salzsäure im Druckrohr auf 190—200° (LANDAU, *B.* **25**, 3013). — Öl. Kp_{756}: 217° bis 218° (L.); Kp_{758}: 220—221° (korr.) (K.). D_0^0: 0,9631; D_0^{20}: 0,9500 (K.). $n_D^{20,5}$: 1,53046 (K.). Zieht Kohlensäure aus der Luft an (L.). Über die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkylbromiden vgl. MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1427. — $C_9H_{13}N + HCl$. Prismen. F: 244° (L.); schmilzt bei 245—246° unter Braunfärbung (K.). Schwer löslich in Wasser (K.). — $C_9H_{13}N + HNO_3$. Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Aufblähen; löslich in Wasser und Alkohol (K.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 225° (L.). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Schuppen. F: 204° (L.). Schwer löslich in kaltem Wasser (K.).

Acetyl-mesitylamin $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g salzsaurem Mesitylamin mit 2,5 g essigsaurem Natrium und 10 g Essigsäureanhydrid (LANDAU, *B.* **25**, 3013). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78°.

Benzoyl-mesitylamin $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von salzsaurem Mesitylamin mit überschüssiger Natronlauge und Benzoylchlorid (L., *B.* **25**, 3014). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Phthalsäure-mono-mesitylamid, N-Mesityl-phthalamidsäure $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von N-Mesityl-phthalimid, erhalten durch Erhitzen von Mesitylbromid (Bd. V, S. 408) mit Phthalimidkalium (Syst. No. 3207) auf 220—235°, mit 10%iger Kalilauge (L., *B.* **25**, 3012). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol. — $AgC_{17}H_{16}O_3N$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 182°.

Mesitylharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Mesitylamin mit der berechneten Menge Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (L., *B.* **25**, 3014). — Blättchen (aus Alkohol). F: 181°.

Mesitylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen wäßr. Lösungen von salzsaurem Mesitylamin und Rhodankalium auf dem Wasserbade (L., *B.* **25**, 3014). — Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

N-Allyl-N'-mesityl-thioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Zutropfen der berechneten Menge Allylsenföl zu Mesitylamin (L., *B.* **25**, 3015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Dimesityl-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH]_2CS$. *B.* Aus Mesitylamin in Alkohol und CS_2 (L., *B.* **25**, 3014). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

2.4- oder 2.6-Dinitro-3.5-dimethyl-benzylamin, eso-Dinitro-mesitylamin $C_9H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Acetylderivats (s. u.) mit Salzsäure (D: 1,1) im Druckrohr auf 150° (L., *B.* **25**, 3015). — Flüssig. — $C_9H_{11}O_4N_3 + HCl$. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Pikrat $C_9H_{11}O_4N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220°. Unlöslich in Alkohol. — $2C_9H_{11}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Acetyl-mesitylamin in 4—5 Tle. rauchende Salpetersäure bei 0° (L., *B.* **25**, 3015). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser.

22. ***eso-Amino-trimethyl-benzol von ungewisser Struktur, x.x.x-Trimethyl-anilin*** $C_9H_{13}N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Xylidin und Methylalkohol bei 250°; man führt die Rohbase durch Kochen mit Eisessig in die Acetylverbindung über, reinigt diese durch Krystallisation aus Wasser und zerlegt sie durch Destillation mit Ätzkali (ENGEL, *B.* **18**, 2229; vgl. HOFMANN, *B.* **13**, 1730). — Flüssig. Kp: 223—224° (E.). — $C_9H_{13}N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in konz. Salzsäure (E.).

x-Acetamino-x.x.x-trimethyl-benzol $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 112° (E., *B.* **18**, 2230).

[x.x.x-Trimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des Amino-trimethyl-benzols vom Siedepunkt 223—224° (s. o.) und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (E., *B.* **18**, 2232). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 227°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol.

N.N'-Bis-[x.x.x-trimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen des [x.x.x-Trimethyl-phenyl]-harnstoffs (E., *B.* **18**, 2233). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Bis-[x.x.x-trimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH]_2CS$. *B.* Beim Kochen des Amino-trimethyl-benzols vom Siedepunkt 223—224° (S. 1164) mit CS_2 (E., *B.* **18**, 2233). — Prismen (aus Alkohol). F: 146°. Schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol.

x-Nitro-x-acetamino-x.x.x-trimethyl-benzol $C_{11}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. des x-Acetamino-x.x.x-trimethyl-benzols vom Schmelzpunkt 112° (S. 1164) in 5—6 Tle. kaltgehaltene rauchende Salpetersäure (E., *B.* **18**, 2231). — Mattgelbe Nadeln. F: 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

x.x-Dinitro-x-amino-x.x.x-trimethyl-benzol, x.x-Dinitro-x.x.x-trimethyl-anilin $C_9H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Acetylderivates dieser Verbindung (s. u.) mit viel konz. Salzsäure (E., *B.* **18**, 2232). — Goldgelbe Nadeln. F: 78°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig.

x.x-Dinitro-x-acetamino-x.x.x-trimethyl-benzol $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Tl. des x-Acetamino-x.x.x-trimethyl-benzols vom Schmelzpunkt 112° (S. 1164) und 20 Tln. rauchender Salpetersäure (E., *B.* **18**, 2232). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

5. Amine $C_{10}H_{15}N$.

1. ***1¹-Amino-1-butyl-benzol, α-Amino-α-phenyl-butan, [Propyl-phenyl-carbin]-amin, α-Phenyl-butylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben α.α'-Diphenyl-dibutylamin aus 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) und 3 Mol.-Gew. Propylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbade (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 11). Bei der Reduktion von 1¹-Nitro-1-butyl-benzol (Bd. V, S. 414) mit Sn + HCl (KONOWALOW, Ж. **27**, 423; *B.* **28**, 1857). — Öl. Kp_{748}: 220—220,5° (korr.) (K.); Kp_{16}: 107—109° (B., L.). D_0^0: 0,9505; D_0^{20}: 0,9367 (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser (B., L.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser) (K.). Beginnt oberhalb 250° sich zu zersetzen und schmilzt bei 288° zusammen; sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, unlöslich in Äther (B., L.). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Schuppen. F: 184—184,5° (geringe Zersetzung); schwer löslich in kaltem Wasser (K.).

Phenyl-[α-phenyl-butyl]-amin, [α-Phenyl-butyl]-anilin, [α-Propyl-benzyl]-anilin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalanilin und Propylmagnesiumjodid (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1765). — Dickflüssiges Öl. Kp_{20}: 200°. — **Hydrochlorid.** Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in konz. Salzsäure. Wird von Wasser zerlegt. — $C_{16}H_{19}N + HNO_3$. Spieße (aus ganz verd. Salpetersäure). F: 168°. Wenig beständig.

Bis-[α-phenyl-butyl]-amin, α.α'-Diphenyl-dibutylamin $C_{20}H_{27}N = [C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)]_2NH$. *B.* Neben α-Phenyl-butylamin aus 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) und 3 Mol.-Gew. Propylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbade (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 12). — Dickes Öl. Kp_{16}: 181—184°. — $C_{20}H_{27}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 276°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Benzoyl-[α-phenyl-butylamin] $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 128°; löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser (B., L., *J. pr.* [2] **77**, 12).

2. ***1³-Amino-1-butyl-benzol, γ-Amino-α-phenyl-butan, [Methyl-β-phenäthyl-carbin]-amin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Benzalaceton-oxim (Bd. VII, S. 366) mit Natrium und Alkohol, neben einem stickstofffreien Öl (HARRIES, DE OSA, *B.* **36**, 2999). Bei der Reduktion von Benzalaceton-oxim in Äther mit Aluminiumamalgam, neben der Base $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! NH$ (Syst. No. 3087) und anderen Produkten (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **18** II, 346). Bei der Reduktion des Phenylhydrazons des Benzalacetons (Syst. No. 1959) in Alkohol mit Natriumamalgam unter Zusatz von so viel Eisessig, daß die Lösung immer sauer ist (SCHLENK, *J. pr.* [2] **78**, 57). — Schwach aromatisch-ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{150}: 221—222°; Kp_{14}: 101° bis 102° (H., DE O., *B.* **36**, 2999); Kp_{716}: 222° (SCH.). D_4^{15}: 0,9289 (SCH.); D_{20}^{20}: 0,9298; schwer löslich in Wasser; n_D^{20}: 1,51520 (H., DE O., *B.* **36**, 2999). Zieht CO_2 an (SCH.). — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure ein ω-Phenyl-butylen (Kp: 175—177°) (Bd. V, S. 488, unter No. 3) (SCH.). Das Phosphat liefert bei der Destillation ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{12}$, das bei der Spaltung mit Ozon Benzaldehyd und Phenylacetaldehyd liefert (H., DE O., *B.* **36**, 3000; **37**, 842). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol durch Äther). F: 144° (SCH.), 142—143° (H., DE O., *B.* **36**, 2999). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol,

unlöslich in Äther (SCH.). — Neutrales Sulfat. F: 255° (Zers.) (SCH.). — $2C_{10}H_{15}N + H_3PO_4$. Pulver (aus absol. Alkohol durch Äther). F: 172° (H., DE O., *B.* **39**, 2999). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220° (SCH.).

γ-Benzamino-α-phenyl-butan $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Amino-α-phenyl-butan und Benzoylchlorid in Pyridin (H., DE O., *B.* **36**, 3000). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 108° (H., DE O.), 107° (SCHLENK, *J. pr.* [2] **78**, 59).

γ-Ureido-α-phenyl-butan $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem γ-Amino-α-phenyl-butan und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (H., DE O., *B.* **36**, 3000). — Prismen (aus Wasser). F: 119,5°.

3. ***1¹-Amino-1-isobutyl-benzol, α-Amino-β-methyl-α-phenyl-propan, [Isopropyl-phenyl-carbin]-amin, α-Phenyl-isobutylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion des aci-1¹-Nitro-1-isobutyl-benzols (Bd. V, S. 415) mit Zinkstaub in alkal. Lösung (KONOWALOW, Ж. **27**, 425; *B.* **28**, 1859). — Kp_{743}: 213,5° bis 215° (korr.). D_0^0: 0,9390; D_0^{20}: 0,9199. n_D^{20}: 1,51226. — Hydrochlorid. F: 275—277° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 166—168°. — Neutrales Oxalat. Nadeln (aus Alkohol). F: 120,5—122° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Schuppen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

4. ***2-Amino-1-tert.-butyl-benzol, 2-tert.-Butyl-anilin, β-Methyl-β-[2-amino-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-1-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 417) mit Zinn und Salzsäure (SEŃKOWSKI, *B.* **23**, 2415). — Öl. Kp: 233—235°; D^{15}: 0,977. Färbt sich an der Luft rötlich. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nädelchen (aus Wasser). — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4$. Platten (aus Wasser). — $C_{10}H_{15}N + HNO_3$. Nädelchen (aus Wasser). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-tert.-Butyl-anilin mit Essigsäureanhydrid (S., *B.* **23**, 2416). — Nadeln (aus Benzol). F: 159°.

5. ***3-Amino-1-tert.-butyl-benzol, 3-tert.-Butyl-anilin, β-Methyl-β-[3-amino-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-1-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 418) mit $SnCl_2$ und Salzsäure auf dem Wasserbade (GELZER, *B.* **21**, 2947). — Flüssig. Ein nicht ganz reines Produkt siedet unter 708 mm Druck bei 229°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus Benzol). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol, schwer in Benzol. — Oxalat $C_{10}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Blätter (aus Wasser). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Fast unlöslich in Äther und Benzol.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-tert.-Butylanilin und Essigsäureanhydrid (GELZER, *B.* **21**, 2949). — Blättchen (aus Wasser). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Nitro-3-amino-1-tert.-butyl-benzol, 6-Nitro-3-tert.-butyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei halbstündigem Erwärmen des Acetylderivates (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (G., *B.* **21**, 2950; SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* **1929**, 477). — Hellgelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 91—92° (SH., M.), 124° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G.).

$C(CH_3)_3$ — NH_2 — NO_2

Acetylderivat $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Essigsäure-[3-tert.-butyl-anilid] mit konz. Salpetersäure (G., *B.* **21**, 2950; SH., M., *Soc.* **1929**, 477). — Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 116° (SH., M.), 105,5° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G.).

6. ***4-Amino-1-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-anilin, β-Methyl-β-[4-amino-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Zur Struktur der Seitenkette vgl. SEŃKOWSKI, *B.* **24**, 2974. — *B.* Man erhitzt 2 Tle. salzsaures Anilin mit 1 Tl. Isobutylalkohol zunächst ein paar Stunden auf ca. 200° und dann 7—8 Stdn. auf 270—280° (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **19**, 1009 Anm.; vgl. STUDER, *B.* **14**, 1472; *A.* **211**, 237). Bei 7—8-stdg. Erhitzen eines Gemisches aus Anilin, Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ oder P_2O_5 auf 250—260° (LOUIS, *B.* **16**, 115). Bei 40-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-tert.-Butyl-phenol (Bd. VI, S. 524) mit 1 Tl. Ammoniumbromid und 3 Tln. Bromzinkammoniak auf 320—330°, neben Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-amin (LLOYD, *B.* **20**, 1255). Bei der Reduktion von 4-Nitro-1-tert.-

butyl-benzol (Bd. V, S. 418) mit Zinn und Salzsäure (SEŃKOWSKI, *B.* **23**, 2416). — *Darst.* Durch 6—8-stdg. Erhitzen von **150** g Isobutylalkohol, 190 g Anilin und 275 g Chlorzink im geschlossenen Rohr auf 240° (WILLGERODT, RAMPACHER, *B.* **34**, 3667). — Unangenehm riechendes Öl, das sich rasch gelb und schließlich rotbraun färbt (WI., RA.). Erstarrt im Kältegemisch blättrig und schmilzt dann bei $+17^{0}$ (GA., ME.). $Kp_{739,2}$: 239,4—240° (SEŃ., *B.* **23**, 2416). Ist mit Wasserdampf flüchtig (ST.). D^{15}: 0,9525 (SEŃ., *B.* **23**, 2416). D^{25}: 0,937 (ST.). Sehr wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar (ST.). — Läßt sich durch Diazotieren und nachfolgendes Behandeln mit HI in 4-Jod-1-tert.-butyl-benzol überführen (PAHL, *B.* **17**, 1232). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Prismatische Tafeln (aus Wasser) (ST.), Nadeln (aus Wasser) (SEŃ., *B.* **23**, 2417). Sublimiert unzersetzt; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (ST.). — $C_{10}H_{15}N + HBr$. Blätter oder Nadeln (aus Wasser) (ST.). — $C_{10}H_{15}N + HI$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ST.). — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 215° (Zers.); ziemlich löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther (WI., RA.). — $C_{10}H_{15}N + HNO_3$. Leicht löslich in Wasser (SEŃ., *B.* **23**, 2417). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser) (SEŃ., *B.* **23**, **2417**).

4-[(Isobutyl oder tert.-Butyl)-amino]-1-tert.-butyl-benzol, N-[Isobutyl oder tert.-Butyl]-4-tert.-butyl-anilin $C_{14}H_{23}N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Neben 4-tert.-Butyl-anilin beim Erhitzen von 10 g salzsaurem Anilin mit 12—14 g Isobutylalkohol im geschlossenen Rohr auf 230°; man isoliert die sekundäre Base mit Hilfe ihrer Nitrosoverbindung und behandelt letztere mit Zinn und Salzsäure (STUDER, *B.* **14**, 1473; *A.* **211**, 241). — Flüssig. Kp: 260—270°. Die Salze mit HCl und HBr sind ölig, in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Alkohol.

Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-amin, 4.4'-Di-tert.-butyl-diphenylamin $C_{20}H_{27}N = [(CH_3)_3C\cdot C_6H_4]_2NH$. *B.* Beim 40-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-tert.-Butyl-phenol mit 1 Tl. NH_4Br und 3 Tln. Bromzinkammoniak auf 320—330°, neben 4-tert.-Butyl-anilin (LLOYD, *B.* **20**, 1256). — Dickölig. Erstarrt nicht bei —15°. Siedet in einer Wasserstoffatmosphäre bei 305—315°. Mit Wasserdampf destillierbar. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch 1 Tropfen Salpetersäure vorübergehend violett, dann blau und später blauschwarz gefärbt. — $2C_{20}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, reichlich in kochendem Alkohol.

4-Formamino-1-tert.-butyl-benzol, Ameisensäure-[4-tert.-butyl-anilid] $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 4-tert.-Butyl-anilin mit überschüssiger konz. Ameisensäure am Rückflußkühler (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* **18**, 1009). — Blättchen (aus Petroläther). F: 59°. Kp: 314—316. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in kaltem Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom 4-tert.-Butyl-benzonitril (Bd. IX, S. 560).

4-Acetamino-1-tert.-butyl-benzol, Essigsäure-[4-tert.-butyl-anilid] $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Acetylchlorid in 4-tert.-Butyl-anilin (STUDER, *B.* **14**, 1473; *A.* **211**, 238). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 170° (ST.), 172° (SEŃKOWSKI, *B.* **23**, 2417).

4-[Acetyl-(isobutyl oder tert.-butyl)-amino]-1-tert.-butyl-benzol, Essigsäure-[N-(isobutyl oder tert.-butyl)-4-tert.-butyl-anilid] $C_{16}H_{25}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von N-[Isobutyl- oder tert.-Butyl]-4-tert.-butyl-anilin (s. o.) mit Acetylchlorid (STUDER, *B.* **14**, 1473; *A.* **211**, 241). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73—74°. Siedet oberhalb 300°. — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit alkoh. Kalilauge nur unvollständig verseift.

Essigsäure-bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-amid, 4.4'-Di-tert.-butyl-N-acetyl-diphenylamin $C_{22}H_{29}ON = [(CH_3)_3C\cdot C_6H_4]_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-amin und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 130° (LLOYD, *B.* **20**, 1257). — Blättchen (aus Benzol). F: 75°. Reichlich löslich in Alkohol und Benzol.

N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-harnstoff $C_{21}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus 4-tert.-Butyl-anilin und $COCl_2$ (PAHL, *B.* **17**, 1240). Beim Erhitzen des entsprechenden Thioharnstoffs (S. 1168) in alkoh. Lösung mit überschüssigem HgO (P.). Aus Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-carbodiimid durch verdünnten warmen Alkohol (P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 283—284°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-guanidin $C_{21}H_{29}N_3 = [(CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH]_2C:NH$. *B.* Beim ca. 1-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff mit PbO und Ammoniak (PAHL, *B.* **17**, 1240). Aus Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-carbodiimid und alkoh. Ammoniak in der Wärme (P.). — Blättchen. F: 173°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — $2C_{21}H_{29}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Gelblicher körnig-krystallinischer Niederschlag.

N-Phenyl-N'-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylsenföl und 4-tert.-Butyl-anilin in alkoh. Lösung (MAINZER, *B.* **16**, 2023). Aus 4-tert.-Butyl-phenylsenföl und Anilin in alkoh. Lösung (M.). — Blätter (aus Alkohol). F: 152°. Reichlich löslich in heißem Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Phosphorsäurelösung (D: 1,7) in Phenylsenföl, 4-tert.-Butyl-phenylsenföl, Anilin und 4-tert.-Butyl-anilin.

N-p-Tolyl-N'-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-tert.-Butyl-anilin und p-Tolylsenföl in alkoh. Lösung (MAINZER, *B.* **16**, 2024). — Blätter. F: 137°. Reichlich löslich in warmem Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Phosphorsäurelösung (D: 1,7) 4-tert.-Butyl-phenylsenföl, p-Tolylsenföl, p-Toluidin und 4-tert.-Butyl-anilin.

N-[4-Äthyl-phenyl]-N'-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthyl-phenylsenföl und 4-tert.-Butyl-anilin in alkoh. Lösung (MAINZER, *B.* **16**, 2025). — Scheidet sich aus Alkohol körnig krystallinisch, vereinzelt auch in Prismen ab. F: 140°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Phosphorsäurelösung (D: 1,7) 4-tert.-Butyl-phenylsenföl, 4-Äthylphenylsenföl, 4-Äthyl-anilin und 4-tert.-Butyl-anilin.

N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = [(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus 4-tert.-Butyl-anilin mit CS_2 und Alkohol am Rückflußkühler (PAHL, *B.* **17**, 1235). Aus 4-tert.-Butyl-phenylsenföl und 4-tert.-Butylanilin in alkoh. Lösung (MAINZER, *B.* **16**, 2024). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192,5° (P.). Wenig löslich in heißem Alkohol, leicht in warmem Äther und Benzol (P.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Phosphorsäurelösung (D: 1,7) 4-tert.-Butyl-senföl (P.).

Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-carbodiimid $C_{21}H_{26}N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N:C:N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 1 Tl. N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff in Benzol mit $2^1/_2$ Tln. PbO (PAHL, *B.* **17**, 1242). — Undeutliche Krystallkörner. F: 189°. Leicht löslich in kochendem Benzol, schwer in warmem Äther. — Wird von warmem verdünntem Alkohol leicht in N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-harnstoff übergeführt. Mit CS_2 entsteht bei 170° 4-tert.-Butyl-phenylsenföl. Verbindet sich mit alkoh. Ammoniak in der Wärme zu N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-guanidin. Mit 4-tert.-Butyl-anilin entsteht N.N'.N''-Tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-guanidin.

N.N'.N''-Tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-guanidin $C_{31}H_{41}N_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N:C[NH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff und 4-tert.-Butyl-anilin mit PbO am Rückflußkühler (PAHL, *B.* **17**, 1241). Aus Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-carbodiimid und 4-tert.-Butyl-anilin in Alkohol in der Wärme (P.). — Nadeln. F: 163—164°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. — $2C_{31}H_{41}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Hellgelbe Nädelchen.

4-tert.-Butyl-phenylsenföl $C_{11}H_{13}NS = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-N'-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff mit konz. Phosphorsäurelösung (D: 1,7), neben Phenylsenföl (MAINZER, *B.* **16**, 2024). Beim Kochen von N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff mit konz. Phosphorsäurelösung (D: 1,7) (PAHL, *B.* **17**, 1235). Beim Erhitzen von Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-carbodiimid mit CS_2 auf 170° (PAHL, *B.* **17**, 1243). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42°; Kp: 277°; leicht löslich in Alkohol und Äther (P.).

4-[(Isobutyl oder tert.-Butyl)-nitrosamino]-1-tert.-butyl-benzol, N-Nitroso-N-[isobutyl oder tert.-butyl]-4-tert.-butyl-anilin, [Isobutyl oder tert.-Butyl]-[4-tert.-butyl-phenyl]-nitrosamin $C_{14}H_{22}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. salzsaures Anilin mit 12—14 Tln. Isobutylalkohol im geschlossenen Rohr auf 240—250°, behandelt den Rohrinhalt nach dem Erkalten mit salpetriger Säure und nimmt die sich ausscheidende Nitrosoverbindung mit Äther auf (STUDER, *B.* **14**, 1473; *A.* **211**, 240). — Gelbliches, schwach aromatisches Öl, das bei längerem Aufbewahren zum größten Teile zu Blättchen erstarrt. D^{24}: 0,9907. Zersetzt sich beim Destillieren. Sehr wenig und unzersetzt flüchtig mit Wasserdampf.

3-Brom-4-amino-1-tert.-butyl-benzol, 2-Brom-4-tert.-butyl-anilin $C_{10}H_{14}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10—16-stdg. Erhitzen von 3-Brom-4-acetamino-1-tert.-butyl-benzol mit Schwefelsäure (D: 1,19) (GELZER, *B.* **21**, 2942). — Gelbbraunes, aromatisch riechendes Öl. Kp_{710}: 264—265° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{10}H_{14}NBr + HCl$. Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Benzol, fast unlöslich in Äther. — **Pikrat** $C_{10}H_{14}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Spieße (aus Benzol + Petroläther). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $2C_{10}H_{14}NBr + PtCl_4$. *B.* Aus der Base in Alkohol und salzsäurefreiem $PtCl_4$ (G.). Hellgelb. Blättrig krystallinisch. Zersetzt sich an der Luft. Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{10}H_{14}NBr + 2HCl + PtCl_4$

$C(CH_3)_3$
Br
NH_2

(exsiccatortrocken). *B.* Beim Versetzen der Base in Alkohol mit salzsäurehaltigem $PtCl_4$ (G.). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Reichlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}ONBr = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* In Wasser suspendiertes Essigsäure-[4-tert.-butyl-anilid] wird allmählich mit 1 Mol.-Gew. Brom versetzt (GELZER, *B.* **21**, 2941). — Schuppen (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und warmem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

3-Nitro-4-amino-1-tert.-butyl-benzol, 2-Nitro-4-tert.-butyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-acetamino-1-tert.-butyl-benzol und alkoh. Kali (GELZER, *B.* **20**, 3254). — Gelbrote Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 106,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Äther.

C(CH3)3 / NO2 / NH2

Acetylderivat $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Essigsäure-[4-tert.-butyl-anilid] in eiskalte Salpetersäure (D: 1,485) (GELZER, *B.* **20**, 3253). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104,5°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 250—252°.

5-Brom-3-nitro-4-amino-1-tert.-butyl-benzol, 6-Brom-2-nitro-4-tert.-butyl-anilin $C_{10}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen des entsprechenden Acetylderivates (s. u.) mit alkoh. Kali (GELZER, *B.* **21**, 2954). — Nadeln. F: 69,5°. Siedet nicht unzersetzt an der Luft bei 278—280°, jedoch fast unzersetzt im Wasserstoffstrome. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

C(CH3)3 / Br / NO2 / NH2

Acetylderivat $C_{12}H_{15}O_3N_2Br = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 3-Brom-4-acetamino-1-tert.-butyl-benzol in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,45) (GELZER, *B.* **21**, 2953). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3.5-Dinitro-4-amino-1-tert.-butyl-benzol, 2.6-Dinitro-4-tert.-butyl-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 3 g 3.5-Dinitro-4-oxy-1-tert.-butyl-benzol (Bd. VI, S. 525) mit 10 ccm 27%igem Ammoniak auf 175° (BARR, *B.* **21**, 1544). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Sublimiert leicht in gelben Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Äther.

C(CH3)3 / O2N / NO2 / NH2

N.N'-Bis-[2.6-dinitro-4-tert.-butyl-phenyl]-äthylendiamin $C_{22}H_{28}O_8N_6 = [(CH_3)_3C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 —]_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methoxy-1-tert.-butyl-benzol (Bd. VI, S. 525) und Äthylendiamin im geschlossenen Rohr bei 120—130° (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 203). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 174—175°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol.

7. ***1²-Amino-1-tert.-butyl-benzol, α-Amino-β-methyl-β-phenyl-propan, β-Phenyl-isobutylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von α-Phenyl-isobutyronitril (Bd. IX, S. 544) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1048). — Öl. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser.

[β-Phenyl-isobutyl]-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des salzsauren β-Phenyl-isobutylamins mit Kaliumcyanat (W., *C.* **1899** II, 1048). — Tafeln. F: 140—141°.

8. ***5-Amino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 5-Amino-m-cymol, 3-Methyl-5-isopropyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

CH3 / H2N / CH(CH3)2

2.4.6-Trinitro-5-amino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 2.4.6-Trinitro-3-methyl-5-isopropyl-anilin $C_{10}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2.4.6-trinitro-1-methyl-3-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 420) mit alkoh. Ammoniak auf 130° (GUNDLICH, KNOEVENAGEL, *B.* **29**, 171). — Krystalle. F: 103° bis 104°.

CH3 / O2N / NO2 / H2N / CH(CH3)2 / NO2

2.4.6-Trinitro-5-anilino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 2.4.6-Trinitro-3-methyl-5-isopropyl-diphenylamin $C_{16}H_{16}O_6N_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6(NO_2)_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei etwa 2-stdg. Erhitzen von 5-Chlor-2.4.6-trinitro-1-methyl-3-isopropyl-benzol mit überschüssigem Anilin auf 160° (G., K., *B.* **29**, 170). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155°.

9. ***6-Amino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, 6-Amino-m-cymol, 2-Methyl-4-isopropyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-1-methyl-3-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 420) mit Sn und HCl (KELBE, WARTH, *A.* **221**, 163). — Gelbliches Öl. Kp: 232—233°. — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4$. Blättchen. Löslich in viel Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Saures Oxalat $C_{10}H_{15}N + C_2H_2O_4$. Warzen. Löslich in viel Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

[Strukturformel: CH_3, H_2N, $CH(CH_3)_2$ am Benzolring]

2-Methyl-4-isopropyl-phenylisocyanid, 2-Methyl-4-isopropyl-phenylcarbylamin $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:C<$. *B.* Aus 2-Methyl-4-isopropyl-anilin, Chloroform und alkoh. Kali (KELBE, WARTH, *A.* **221**, 170). — In verd. Zustand unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 152—162°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol.

6-Acetamino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Essigsäure-[2-methyl-4-isopropyl-anilid] $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen von 2-Methyl-4-isopropyl-anilin mit Acetylchlorid (K., W., *A.* **221**, 166). — Blättchen. F: 118°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

6-Benzamino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Benzoesäure-[2-methyl-4-isopropyl-anilid] $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-4-isopropyl-anilin mit Benzoylchlorid (K., W., *A.* **221**, 167). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Wird von verd. Salpetersäure zu 4-Benzamino-m-toluylsäure (Syst. No. 1905) oxydiert.

[2-Methyl-4-isopropyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [2-Methyl-4-isopropyl-phenyl]-urethan $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von 2-Methyl-4-isopropyl-anilin mit Chlorameisensäureäthylester (K., W., *A.* **221**, 173). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[2-Methyl-4-isopropyl-phenyl]-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von schwefelsaurem 2-Methyl-4-isopropyl-anilin und überschüssigem Kaliumcyanat unter Zusatz von etwas H_2SO_4 (K., W., *A.* **221**, 171). — Nadeln. F: 176°. Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-harnstoff $C_{21}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine eisgekühlte Lösung von 2-Methyl-4-isopropyl-anilin in absol. Äther (K., W., *A.* **221**, 172). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther.

N-Äthyl-N'-[2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{21}N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von N-Äthyl-N'-[2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-thioharnstoff mit alkoh. Ammoniak und überschüssigem PbO (K., W., *A.* **221**, 175). — Braune klebrige Masse.

N-Äthyl-N'-[2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{20}N_2S = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-4-isopropyl-anilin mit der berechneten Menge Äthylsenföl (K., W., *A.* **221**, 174). — Gummiartige Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH]_2CS$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von 2-Methyl-4-isopropyl-anilin mit der berechneten Menge CS_2 im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (K., W., *A.* **221**, 173). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Äthyl-N'-[2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-N.N'.N''-tribenzoyl-guanidin $C_{34}H_{33}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man gibt zu N-Äthyl-N'-[2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-guanidin allmählich die berechnete Menge Benzoylchlorid und erhitzt (K., W., *A.* **221**, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther.

x-Nitro-6-amino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, x-Nitro-2-methyl-4-isopropyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[x-Nitro-2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit konz. Salzsäure auf 180° (K., W., *A.* **221**, 176). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

x-Nitro-6-benzamino-1-methyl-3-isopropyl-benzol, Benzoesäure-[x-nitro-2-methyl-4-isopropyl-anilid] $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 6-Benzamino-1-methyl-3-isopropyl-benzol in kalte rauchende Salpeter-

säure (K., W., *A.* **221**, 167). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Alkohol und viel Äther.

10. ***2-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Amino-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-anilin, Carvacrylamin*** (dem Carvacrol entsprechendes Cymidin) $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carvacrol, Ammoniumbromid und Bromzinkammoniak bei 350—360°, neben Dicarvacrylamin (LLOYD, *B.* **20**, 1261). Bei der Reduktion von 2-Nitro-cymol (Bd. V, S. 425) durch Zinn und Salzsäure (SÖDERBAUM, WIDMAN, *B.* **21**, 2127). Bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 5 g gewöhnlichem d-Carvoxim (Bd. VII, S. 156) mit $2^1/_2$ g Kali und 1 ccm Wasser im geschlossenen Rohr auf 230—240° (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 374). Beim Erhitzen von Isocarvoxim (Bd. VII, S. 152) mit Kali auf 230—240° (WA., NEUMANN, *B.* **29**, 1660). Aus Isocarvoxim, gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, *B.* **26**, 2086). Beim allmählichen Versetzen einer siedenden alkoh. Lösung von 100 Tln. Tanacetonoxim (Bd. VII, S. 94) in 300 Tln. Alkohol mit einer Lösung von 117,5 Tln. $50^0/_0$iger Schwefelsäure in 100 Tln. $50^0/_0$igen Alkohols (SEMMLER, *B.* **25**, 3352; HAARMANN & REIMER, D.R.P. 69327; *Frdl.* **3**, 886). Entsteht ferner aus Tanacetonoxim beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ (WA., *A.* **279**, 384) oder beim Behandeln mit P_2O_5 (WA., *A.* **296**, 94). — Öl. Erstarrt bei —16° krystallinisch (LL.). Kp: 241—242° (LL.), 240—241° (WA., SCHR.); Kp_{18}: 118—121° (SE.); Kp_{12}: 118° (KLAGES, STORP, *J. pr.* [2] **65**, 572). D^{20}: 0,9942 (SE.). n_D^{19}: 1,543 (WA., SCHR.); n_D: 1,5387 (SE.). — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan gelb (SÖ., WI.; SE.). Chlorkalklösung erzeugt eine rote Färbung (SE.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Blättchen. F: 207° (GO.; WA., SCHR.). — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4 + H_2O$. Blätter. Verliert das Krystallwasser bei 80° und zersetzt sich bei 100° (SÖ., WI.). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100—110°). Gelbe Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol oder Benzol (LL.).

Bis-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-amin, 2.2′-Dimethyl-5.5′-diisopropyl-diphenylamin, Dicarvacrylamin $C_{20}H_{27}N = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2NH$. *B.* Neben Carvacrylamin beim Erhitzen von Carvacrol, NH_4Br und $ZnBr_2\cdot NH_3$ im geschlossenen Rohr auf 350—360° (LLOYD, *B.* **20**, 1261). — Öl. Erstarrt nicht bei —18°. Kp: 344—348°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Nitrit oder Nitrat grünblau, dann blau gefärbt. — $C_{20}H_{27}N + HCl$ (bei 100°). Körnig krystallinisch. — $2C_{20}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Goldgelb, krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Alkohol.

Essigsäure-carvacrylamid, Acetyl-carvacrylamin $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Carvacrylamin und Essigsäureanhydrid (LLOYD, *B.* **20**, 1263). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 71° (GOLDSCHMIDT, *B.* **26**, 2086). Leicht löslich in warmem Alkohol (LL.).

Essigsäure-dicarvacrylamid, Acetyl-dicarvacrylamin $C_{22}H_{29}ON = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen der berechneten Mengen Dicarvacrylamin und Essigsäureanhydrid auf ca. 130° (LLOYD, *B.* **20**, 1264). — Schuppen (aus Benzol). F: 78°. Spärlich löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.

Diacetyl-carvacrylamin, N-Carvacryl-diacetamid $C_{14}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Carvacrylamin mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 66°.

Benzoesäure-carvacrylamid, Benzoyl-carvacrylamin $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Carvacrylamin mit Benzoylchlorid (LLOYD, *B.* **20**, 1263). — Rhomben (aus Benzol). F: 102°. Löslich in Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol.

5-Brom-2-amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Brom-2-methyl-5-isopropyl-anilin $C_{10}H_{14}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-2-nitro-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 425) mit Zinn und HCl (MAZZARA, *G.* **16**, 193). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

11. ***3-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Amino-p-cymol, 5-Methyl-2-isopropyl-anilin, Thymylamin*** (dem Thymol entsprechendes Cymidin) $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim 40-stdg. Erhitzen von Thymol, Ammoniumbromid und Bromzinkammoniak im geschlossenen Rohr auf 350—360°, neben Dithymylamin (LLOYD, *B.* **20**, 1259). Beim Behandeln von $1^1.1^1$-Dichlor-3-nitro-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 425) mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung bei einer +12° nicht übersteigenden Temperatur; wird die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt, so kocht man noch einige Stunden mit Zinkstaub

und Salzsäure (WIDMAN, *B.* 15, 167). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: 230° (LL.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (W.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W.). Gibt keine Färbung mit NaOCl oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (W.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Öl, das bei längerem Stehen zu Nadeln erstarrt (W.). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther (W.). — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (W.).

Bis-[5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-amin, 5.5'-Dimethyl-2.2'-diisopropyl-diphenylamin, Dithymylamin $C_{20}H_{27}N = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2NH$. *B.* Aus Thymol, NH_4Br und $ZnBr_2\cdot NH_3$ bei 350—360°, neben Thymylamin (LLOYD, *B.* 20, 1260). — Öl. Siedet im Wasserstoffstrome bei 340—345°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch HNO_3 dunkelblau gefärbt. — $2C_{20}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Dickes gelblichbraunes Öl. Unlöslich in kaltem Alkohol.

Essigsäure-thymylamid, Acetyl-thymylamin $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Thymylamin mit Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 15, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

Essigsäure-dithymylamid, Acetyl-dithymylamin $C_{22}H_{29}ON = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dithymylamin und Essigsäureanhydrid auf 130° (LLOYD, *B.* 20, 1261). — Blättchen (aus Alkohol). F: 78°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in warmem Benzol und Ligroin.

2.6-Dinitro-3-amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4.6-Dinitro-5-methyl-2-isopropyl-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-3-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 543) mit alkoh. Ammoniak auf 180—190° (MAZZARA, *G.* 19, 161). — Dunkelgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 108° und schmilzt bei 113—115°. Schwer löslich in Petroläther.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, O_2N links, NO_2 und NH_2 rechts, $CH(CH_3)_2$ unten]

12. ***1¹-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 1¹-Amino-p-cymol, 4-Isopropyl-benzylamin, Cuminylamin*** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Di- und Tricuminylamin beim Erhitzen von Cuminylchlorid (Bd. V, S. 423) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade; beim Erkalten scheiden sich Tropfen von Tricuminylamin und Ammoniumchlorid aus; man filtriert, dampft ein, mischt den krystallinischen, mit öligem Tricuminylamin durchsetzten Rückstand zur Gewinnung der tert. Base mit Äther; die Krystalle werden nun in siedendem Wasser gelöst; beim Erkalten der Lösung scheidet sich zunächst das salzsaure Dicuminylamin, dann das löslichere salzsaure Cuminylamin aus (ROSSI, *C. r.* 51, 570; *A. Spl.* 1, 141). Neben Δ^x-Tetrahydrocuminylamin (S. 38) bei der Reduktion des Nitro-β-phellandrens (Bd. V, S. 132) in alkoh. Lösung mit Natrium (WALLACH, *A.* 340, 7; 343, 39). Man behandelt eine alkoh. Lösung von 5 Tln. α-Cuminaldoxim (Bd. VII, S. 321) mit 12 Tln. Eisessig und 150 Tln. $2^1/_2$%igem Natriumamalgam bei 40—50° (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 20, 2414). Entsteht neben Dicuminylamin beim Eintragen von 3%igem Natriumamalgam in eine Lösung von Hydrocuminamid (Bd. VII, S. 320) in absol. Alkohol; man trennt beide Basen durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei sich nur Cuminylamin verflüchtigt (UEBEL, *A.* 245, 305). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Thiocuminsäure-amid (Bd. IX, S. 551) mit Zink und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* 2, 185). Aus Cuminal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol in der Wärme, neben Phenylcuminylamin, Dicuminylamin und Ammoniak (FRANZEN, *J. pr.* [2] 72, 215). — Öl. Kp_{724}: 225—227° (GO., GE., *B.* 20, 2414). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (UE.). — Liefert beim Einleiten von CO_2 in die benzolische Lösung cuminylcarbamidsaures Cuminylamin; dieses Salz entsteht schon beim Stehen der freien Base an der Luft (GO., GE., *B.* 22, 931; vgl. RO.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 239—240° (F.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GO., GE., *B.* 20, 2414). — $C_{10}H_{15}N + H_2SO_4$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GO., GE., *B.* 22, 931). — $C_{10}H_{15}N + HNO_3$. Blättchen. F: 155—157°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (GO., GE., *B.* 22, 931). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (UE.).

Methyl-cuminylamin $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Cuminal-methylamin (Bd. VII, S. 320) mit Natrium + Alkohol (SCHWABBAUER, *B.* 35, 413). — Stark basische Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{23}: 121°. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Löslich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{17}N + HBr$. Tafeln (aus Wasser). F: 178°. Unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. — $C_{11}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nädelchen. F: 141°. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 193°.

Äthyl-cuminylamin $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Cuminal-äthylamin mit Natrium + Alkohol (SCHWABBAUER, *B.* 35, 414). — Öl.

Kp_{19}: 132°. Löslich in Alkohol, Äther; unlöslich in Wasser. — $C_{12}H_{19}N + HCl$. Tafeln (aus Salzsäure). F: 180°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Äther. — $C_{12}H_{19}N + HBr$. Tafeln. F: 196°. Löslich in Wasser, Alkohol; fast unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 122°. — $C_{12}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbgrüne Nädelchen (aus Wasser). F: 131°. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Täfelchen. F: 179°.

Phenyl-cuminylamin, Cuminylanilin $C_{16}H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 3%igem Natriumamalgam in eine Lösung von Cuminal-anilin (S. 200) in absol. Alkohol (UEBEL, *A.* **245**, 289). Aus Cuminal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol in der Wärme, neben anderen Produkten (FRANZEN, *J. pr.* [2] **72**, 215). — Tafeln oder Prismen (aus Äther-Alkohol). Triklin (GROTH, *A.* **245**, 290). F: 41,5°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (UE.). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (UE.). — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (UE.).

p-Tolyl-cuminylamin, Cuminyl-p-toluidin $C_{17}H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Cuminal-p-toluidin (S. 911), gelöst in absol. Alkohol, mit Natriumamalgam (UEBEL, *A.* **245**, 293). — Tafeln oder Prismen (aus Äther). Triklin pinakoidal (ROSICKÝ, *Z. Kr.* **48**, 371; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 162). F: 36° (UE.). D: 1,108 (R.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; destilliert im Vakuum unzersetzt (UE.). — $C_{17}H_{21}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in heißem Wasser, gar nicht in kaltem (UE.).

Dicuminylamin, 4.4'-Diisopropyl-dibenzylamin $C_{20}H_{27}N = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus Cuminal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol in der Wärme, neben anderen Produkten (FRANZEN, *J. pr.* [2] **72**, 215). Weitere Bildungen s. bei Cuminylamin. — Krystalle (aus Äther-Alkohol). F: 168° (UEBEL, *A.* **245**, 309). Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft (UE.). Destilliert unter 100 mm bei 280—300°, wird aber nach dieser Destillation nicht mehr fest (UE.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (UE.). — $C_{20}H_{27}N + HCl$. Blätter (aus Alkohol) (UE.). F: 222° (F.). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (UE.). — $2C_{20}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (UE.).

Tricuminylamin, 4.4'.4''-Triisopropyl-tribenzylamin $C_{30}H_{39}N = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_3N$. *B.* s. im Artikel Cuminylamin. — Blätter. F: 81—82° (ROSSI, *C. r.* **51**, 572; *A. Spl.* **1**, 143). Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Äther. Reagiert nicht alkalisch. — Hydrochlorid. Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Platindoppelsalz. Zähe, schwer krystallisierende Substanz.

Acetyl-cuminylamin $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Cuminylamin und Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* **20**, 2416). — Blättchen (aus Ligroin). F: 65°. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Benzoyl-cuminylamin $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cuminylamin und Benzoylchlorid (GO., GE., *B.* **22**, 932). — Blättchen (aus Benzol). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroin.

Oxalsäure-bis-cuminylamid, N.N'-Dicuminyl-oxamid $C_{22}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Cuminylamin unter Wärmeentwicklung (GO., GE., *B.* **22**, 932). — Krystallpulver. F: 181—182°.

Cuminylcarbamidsäure $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Das Cuminylaminsalz entsteht beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Cuminylamin in Benzol (GO., GE., *B.* **22**, 931). — Cuminylaminsalz $C_{11}H_{15}O_2N + C_{10}H_{15}N$. Blättchen. F: 97,5°.

Cuminylharnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von salzsaurem Cuminylamin mit Kaliumisocyanat (GO., GE., *B.* **20**, 2414). Aus Cuminylisocyanat und Ammoniak (RAAB, *B.* **8**, 1151). — Nadeln (aus Wasser). F: 133° (R.), 135° (GO., GE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser (R.).

N-Phenyl-N'-cuminyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen der äther. Lösung von Cuminylamin mit äther. Phenylisocyanatlösung (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* **20**, 2415). Aus Cuminylisocyanat und Anilin (RAAB, *B.* **8**, 1151). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 146° (R.), 143,5° (GO., GE.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (R.).

N-p-Tolyl-N'-cuminyl-harnstoff $C_{18}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolylisocyanat und Cuminylamin in Äther (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* **22**, 932). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

N.N'-Dicuminyl-harnstoff $C_{21}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Bei der Einw. von in Benzol gelöstem Phosgen auf Cuminylamin (GOLDSCHMIDT, GESSNER,

B. **22**, 932). Aus Cuminylisocyanat und Cuminylamin (RAAB, *B.* **10**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (R.), 118° (Go., GE.).

Cuminylthioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von salzsaurem Cuminylamin mit Rhodanammoniumlösung (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* **20**, 2416). — Blättchen (aus Benzol). Beginnt bei 100° zu sintern und schmilzt bei 110°. Leicht löslich in kaltem Wasser.

N-Allyl-N'-cuminyl-thioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cuminylamin und Allylsenföl in Benzol (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* **22**, 932). — F: 47°.

N-Phenyl-N'-cuminyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cuminylamin und Phenylsenföl in äther. Lösung (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* **20**, 2416). — Scheidet sich beim Eingießen der heißen, konzentrierten Benzollösung in Ligroin in Täfelchen aus. F: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in heißem Wasser und in heißem Ligroin.

N.N'-Dicuminyl-thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus Cuminylsenföl und Cuminylamin (RAAB, *B.* **10**, 53). Beim Kochen des aus Cuminylamin beim Behandeln mit CS_2 erhaltenen cuminyldithiocarbamidsauren Cuminylamins mit Alkohol (R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

Cuminylisocyanat, Cuminylcarbonimid $C_{11}H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:CO$. *B.* Beim vorsichtigen Erhitzen von 1¹-Chlor-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 423) mit Silbercyanat; man destilliert sofort (RAAB, *B.* **8**, 1151). — Wurde nicht rein erhalten.

Cuminylisothiocyanat, Cuminylsenföl $C_{11}H_{13}NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:CS$. *B.* Man mengt 1 Mol. CS_2 mit 2 Mol. Cuminylamin und behandelt das krystallinische Produkt mit Sublimat in wäßr. Lösung (RAAB, *B.* **10**, 53). — Schwach, aber deutlich nach Senföl riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 245—270° unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Blausäure.

N-Nitroso-N-phenyl-cuminylamin, N-Nitroso-N-cuminyl-anilin, Phenylcuminyl-nitrosamin $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von überschüssiger salpetriger Säure in die äther. Lösung von Phenyl-cuminylamin unter Kühlen (UEBEL, *A.* **245**, 292). — Schwachgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 94,5°.

N-Nitroso-N-p-tolyl-cuminylamin, N-Nitroso-N-cuminyl-p-toluidin, p-Tolylcuminyl-nitrosamin $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die gut gekühlte ätherische Lösung von p-Tolyl-cuminylamin (UEBEL, *A.* **245**, 295). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 67°.

N-Nitroso-dicuminylamin, Dicuminylnitrosamin $C_{20}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2N \cdot NO$. *B.* Beim allmählichen Zufügen von Natriumnitrit zu einer gekühlten alkoh. Lösung von salzsaurem Dicuminylamin (UEBEL, *A.* **245**, 310). — Schwachgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

13. ***4(?)-Amino-1.3-diäthyl-benzol, 2.4(?)-Diäthyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4(?)-Nitro-1.3-diäthyl-benzol (Bd. V, S. 426) mit Eisen und Essigsäure (VOSWINKEL, *B.* **21**, 2830). — Flüssig. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich.

[Formel: Benzolring mit C_2H_5 (oben), C_2H_5 (rechts), NH_2 (?) (unten)]

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4(?)-Amino-1.3-diäthyl-benzol mit Eisessig (V., *B.* **21**, 2830). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°.

14. ***2-Amino-1.4-diäthyl-benzol, 2.5-Diäthyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-1.4-diäthyl-benzol mit Eisen und Essigsäure (VOSWINKEL, *B.* **22**, 316). — Flüssig. Kp_{20}: 140—142°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser).

[Formel: Benzolring mit C_2H_5 (oben), NH_2 (rechts), C_2H_5 (unten)]

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Diäthyl-anilin mit Eisessig (V., *B.* **22**, 317). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 99°.

15. ***5-Amino-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.5-Dimethyl-4-äthyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 250—300° (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **61**, 421). — Bleibt bei —10° flüssig. Kp: 247° (korr.). D^{15}: 0,9635.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), C_2H_5 (rechts), CH_3 (unten), H_2N (links)]

— $C_{10}H_{15}N + HCl + 3H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,55 Tle. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 260° (Zers.).

Formylderivat $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot NH \cdot CHO$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 104—105° (H., L.).

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen. F: 142—143° (H., L.).

16. ***4-Amino-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-5-äthyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol (Bd. V, S. 429) mit Eisen und Essigsäure (TÖHL, GEYGER, *B.* **25**, 1535). — Öl. Kp_{20}: 144—145°. — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen.

17. ***4-Amino-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-6-äthyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 2.4-Dimethyl-anilin mit Äthylalkohol auf 280—300° (Höchster Farbw., D. R. P. 67844; *Frdl.* **3**, 174). — Flüssig. Kp: 241°.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 157—158° (Hö. Fa.).

18. ***5-Amino-1.2.3.4-tetramethyl-benzol, 2.3.4.5-Tetramethyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. [1] *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem symm. m-Xylidin mit Methylalkohol auf 250—260° (LIMPACH, *B.* **21**, 644). Bei der Reduktion von 5-Nitro-1.2.3.4-tetramethyl-benzol[2]) mit Eisen und Essigsäure (TÖHL, *B.* **21**, 905). — Blättchen (aus Wasser). F: 64—66° (L.), 70° (T.). Kp_{760}: 259—260° (L.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (L.), leicht in Alkohol, Äther und Petroläther (T.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in konz. Salzsäure (T.). — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4$. Blättrige Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (T.).

Formylderivat $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_4C_6H \cdot NH \cdot CHO$. Nadeln (aus Wasser). F: 143—144° (L.).

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_4C_6H \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim anhaltenden Kochen der Base mit Eisessig (T.). Beim Versetzen einer Lösung der Base in Eisessig mit Acetylchlorid (T.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169,5° (L.), 172° (T.). Leicht löslich in Alkohol (T.).

6-Nitro-5-amino-1.2.3.4-tetramethyl-benzol, 6-Nitro-2.3.4.5-tetramethyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_4C_6(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5.6-Dinitro-1.2.3.4-tetramethyl-benzol[2]) mit alkoh. Schwefelammonium (TÖHL, *B.* **21**, 906). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Löst sich in starker HCl und wird daraus durch viel Wasser gefällt.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_4C_6(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-1.2.3.4-tetramethyl-benzol und konz. Salpetersäure (T.). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 6-Nitro-5-amino-1.2.3.4-tetramethyl-benzol (T.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 225°.

19. ***4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, eso-Amino-isodurol, 2.3.4.6-Tetramethyl-anilin, Isoduridin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei starkem Erhitzen von technischem salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol; das Rohprodukt wird fraktioniert, der bei 250—270° siedende Anteil an Salpetersäure gebunden, das ausgeschiedene Nitrat wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und durch Natron zerlegt; aus der freien Base stellt man das Senföl dar und zerlegt dieses durch Destillation über festem Kali (HOFMANN, *B.* **17**, 1913). Man erhitzt salzsaures Pseudocumidin mit 1 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 200° und hierauf 10—12 Stdn. auf 300° (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1149). Aus salzsaurem Mesidin und Methylalkohol entsteht bei 300° keine Base $C_{10}H_{15}N$ (LIMPACH, *B.* **21**, 642). — Erstarrt bei 11° krystallinisch und schmilzt bei 14° (Ho.). F: 23—24° (LI., *B.* **21**, 646). Kp: 255° (LI.,

---

[1]) Wurde von TÖHL (*B.* **21**, 905) unter der Bezeichnung Prehnidin beschrieben; diese erscheint jetzt nicht mehr zweckmäßig, da für Prehnitsäure von BAMFORD, SIMONSEN (*Soc.* **97**, 1904) und von FREUND, FLEISCHER (*A.* **411**, 14) die Konstitution $C_6H_2(CO_2H)_4^{1.2.3.5}$ festgestellt worden ist.

[2]) Diese Nitroverbindung wurde erhalten aus einem vielleicht aus mehreren Tetramethylbenzolen bestehenden Kohlenwasserstoff (die Redaktion dieses Handbuches).

B. **21**, 646), 252—253° (Ho.). D^{24}: 0,978 (Ho.). — Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure und CrO_3 zu 2.3.5-Trimethyl-benzochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 661) oxydiert (Noe., Bau., *B.* **18**, 1152). — $C_{10}H_{15}N + HCl$ (bei 100°) Krystalle (Ho.). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°) (Ho.). Gelbe Täfelchen (Noe., Bau., *B.* **18**, 1149).

Dimethylisoduridin $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_4C_6H\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, Methyljodid und alkoh. Natron (Hofmann, *B.* **17**, 1914). — Flüssig. Kp: 236—238°. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

2.3.4.6-Tetramethyl-phenylisocyanid, 2.3.4.6-Tetramethyl-phenylcarbylamin $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_4C_6H\cdot N:C<$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, Chloroform und alkoh. Kali auf dem Wasserbade (Hofmann, *B.* **17**, 1914). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51°. — Wandelt sich bei 240° in das isomere Nitril der 2.3.4.6-Tetramethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 564) um.

Ameisensäure-isoduridid, Formisoduridid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_4C_6H\cdot NH\cdot CHO$. Nadeln. F: 183° (Limpach, *B.* **21**, 646).

Essigsäure-isoduridid, Acetisoduridid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_4C_6H\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 210—211° (Noelting, Baumann, *B.* **18**, 1149), 215° (Limpach, *B.* **21**, 646). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (N., B.).

N.N'-Bis-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = [(CH_3)_4C_6H\cdot NH]_2CS$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol und CS_2 (Hofmann, *B.* **17**, 1916). Beim längeren Erwärmen von 2.3.4.6-Tetramethyl-phenylsenföl mit 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol (H.). — Vierseitige Platten (aus Alkohol). F: 278°. Schwer löslich in Alkohol.

2.3.4.6-Tetramethyl-phenylisothiocyanat, 2.3.4.6-Tetramethyl-phenylsenföl $C_{11}H_{13}NS = (CH_3)_4C_6H\cdot N:CS$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, CS_2 und etwas Kali (Hofmann, *B.* **17**, 1915). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

β-[2.3.4.6-Tetramethyl-phenylimino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-Isoduridino-crotonsäure-äthylester** $C_{16}H_{23}O_2N = (CH_3)_4C_6H\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_4C_6H\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester und 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol (Conrad, Limpach, *B.* **21**, 1656). — Prismen (aus Äther und Alkohol). F: 101°. — Zerfällt beim kurzen Erhitzen auf 280—285° in Alkohol, 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol und N-[2.3.4.6-Tetramethyl-phenyl]-α.α'-dimethyl-γ-pyridon-β-carbonsäure-äthylester $(CH_3)_4C_6H\cdot N\langle\begin{matrix}C(CH_3)=C(CO_2\cdot C_2H_5)\\C(CH_3):CH\end{matrix}\rangle CO$ (Syst. No. 3366).

6-Nitro-4-amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 5-Nitro-2.3.4.6-tetramethyl-anilin, eso-Nitro-isoduridin $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isoduridin, gelöst in konz. Schwefelsäure, und HNO_3 bei ca. —10° (Noelting, Stoecklin, *B.* **24**, 572). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 87—88°.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, CH_3, CH_3, NH_2, CH_3, O_2N]

20. ***5¹-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 5¹-Amino-isodurol, 3.4.5-Trimethyl-benzylamin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wurde erhalten, als man ein technisches Pseudocumidin (überwiegend 3.4.5-Trimethyl-anilin und weniger 2.4.5-Trimethyl-anilin und Mesidin enthaltend) nach dem Sandmeyerschen Verfahren in die Nitrile verwandelte und deren Gemisch mit Natrium in absol. Alkohol reduzierte; nach Beendigung der Reduktion wurde zur Zerstörung des Natriumäthylats mit Wasser versetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert und der Alkohol abdestilliert, aus der nun alkalisch gemachten Flüssigkeit wurde das Amingemisch durch Wasserdampf übergetrieben; das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet, das zurückbleibende Amin wurde in das salzsaure Salz übergeführt und durch Alkali wieder in Freiheit gesetzt; diese Operation wurde so oft wiederholt, bis das Amin, aus heißem Wasser umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 123° hatte (Krömer, *B.* **24**, 2408, 2411). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 123°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 270°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 239,5° (partielle Zersetzung). — $C_{10}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Granatrote Prismen (aus sehr verd. Salzsäure). Färbt sich bei 150° dunkler, sintert bei 154° und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 162—165°. — $C_{10}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 240—241°. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rhombendodekaeder (aus verd. Salzsäure). Schmilzt unter Schwärzung bei 219—220°.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, CH_3, CH_3, $H_2N\cdot CH_2$]

21. ***3-Amino-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, eso-Amino-durol, 2.3.5.6-Tetramethyl-anilin, Duridin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Zinkstaub in eine kochende Lösung von 6-Brom-3-nitro-1.2.4.5-tetramethyl-benzol in Eisessig und konz. Jodwasserstoffsäure (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4160). — Prismen (aus heißem Wasser oder verd. Methylalkohol), von schwachem naphthylaminartigem Geruch. F: 75°. Kp: 261—262° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln. Gibt bei der Oxydation Durochinon (Bd. VII, S. 669), ohne daß — wie beim Anilin — höher molekulare Zwischenprodukte entstehen. — Hydrochlorid. Zersetzungspunkt: ca. 260°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_{15}N + HNO_3$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird bei 200—205° dunkel und zersetzt sich.

(Formel: CH_3, CH_3, CH_3, NH_2, CH_3 am Benzolring)

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_4C_6H\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Prismen. F: 207° (korr.); weniger leicht löslich in Äther, kaltem Alkohol und Benzol, sehr wenig in heißem Wasser (W., K.).

6-Nitro-3-amino-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 4-Nitro-2.3.5.6-tetramethyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben eso-Diamino-durol bei 2-stdg. Erhitzen von eso-Dinitro-durol mit alkoh. Schwefelammon im geschlossenen Rohr auf 130° (CAIN, *B.* **28**, 968). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. Löslich in Alkohol und Äther, löslich in verd. Salzsäure.

(Formel: CH_3, O_2N, CH_3, CH_3, NH_2, CH_3 am Benzolring)

22. ***1¹-Amino-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, ω-Amino-durol, 2.4.5-Trimethyl-benzylamin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $CH_2\cdot NH_2$, CH_3, CH_3, CH_3 am Benzolring)

a) Präparat von Krömer. *B.* Bei der Reduktion von Durylsäurenitril (Bd. IX, S. 555) mit Natrium in absol. Alkohol (KRÖMER, *B.* **24**, 2409). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, leichter löslich in Alkohol und Chloroform. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Prismen oder Nadeln. Schmilzt bei 240—242° unter vollständiger Zersetzung. — $2C_{10}H_{15}N + H_2SO_4$. Blättchen. Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 238°. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Verkohlt ohne zu schmelzen. — $C_{10}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. Tafeln und Nadeln. F: 141—142°. — $C_{10}H_{15}N + HI + BiI_3$. Roter Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 208—209°.

b) Präparat von Willstätter, Kubli. *B.* Bei der Reduktion von ω-Nitro-durol (Bd. V, S. 432) mit Zinn und Salzsäure (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4156). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 52°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien, schwer in kaltem Wasser. Zieht an der Luft Kohlensäure an. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Tafeln. F: 275° bis 276°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-amin, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-dibenzylamin $C_{20}H_{27}N = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Bei der Reduktion von Bis-[2.4.5-trimethyl-benzal]-hydrazin (Bd. VII, S. 327) mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig in der Wärme (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **34**, 553). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — $C_{20}H_{27}N + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 226°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol. — $C_{20}H_{27}N + H_2SO_4$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 189°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, heißem Wasser. — $C_{20}H_{27}N + HNO_2$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 148° (Zers.). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol. — $C_{20}H_{27}N + HNO_3$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 203—204° (Gasentwicklung).

1¹-Acetamino-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, Essigsäure-[2.4.5-trimethyl-benzylamid] $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 143,5° (korr.); ziemlich leicht löslich in Alkoholen, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Wasser (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4156).

[2.4.5-Trimethyl-benzyl]-carbamidsäure $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2H$. *B.* Das 2.4.5-Trimethyl-benzylamin-Salz entsteht aus 2.4.5-Trimethyl-benzylamin in Äther durch CO_2 (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4156). — 2.4.5-Trimethyl-benzylamin-Salz $C_{11}H_{15}O_2N + C_{10}H_{15}N$. Prismen (aus heißem Benzol + Petroläther). F: 128—129°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

N-Nitroso-[bis-(2.4.5-trimethyl-benzyl)-amin], Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-nitrosamin $C_{20}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2]_2N\cdot NO$. *B.* Beim Kochen von Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-aminnitrit mit absol. Alkohol (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **34**, 555). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem

Alkohol. — Wird von Zinkstaub in Alkohol-Eisessig bei 10—15° zu einem Gemisch von 75% N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin und 25% Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-amin reduziert.

23. ***Amino-dicyclopentadien-dihydrid*** $C_{10}H_{15}N$ =

HC——CH—CH——CH_2
HC·CH_2·CH—CH·CH_2·CH·NH_2

(?). *B.* Entsteht neben dem Oxim des Keto-dihydrodicyclopentadiens (Bd. VII, S. 327) und anderen Produkten, bei der Reduktion des monomolekularen Dicyclopentadien-nitrosochlorids (Bd. V, S. 496) mit Zinkstaub und Eisessig in Methylalkohol in der Wärme (WIELAND, *B.* **38**, 1497). Bei der Reduktion der Verbindung

HC——CH·CH——C·O
HC·CH_2·CH·CH·CH_2·C·NH

(?) (Bd. V, S. 496) mit Zinkstaub und wenig Salzsäure in Eisessig (W.). — Campherartig riechendes Öl. — Hydrochlorid. Prismen. F: 198°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol. Schmeckt bitter zusammenziehend. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe verfilzte Nadeln. F: 193° (Schwärzung).

Chlor-amino-dicyclopentadien-dihydrid $C_{10}H_{14}NCl$ =

HC——CH—CH——CHCl
HC·CH_2·CH—CH·CH_2·CH·NH_2

(?). *B.* Aus in Eisessig suspendierendem dimolekularen Dicyclopentadien-nitrosochlorid (Bd. V, S. 496) bei 2—3-stdg. Kochen mit Zink und alkoh. Salzsäure (WIELAND, *B.* **39**, 1498). — Durchdringend und unangenehm riechendes Öl. — $C_{10}H_{14}NCl$ + HCl. Tafeln (aus Alkohol). F: 260° (Schwärzung). Bei der Einw. von $NaNO_2$ + HCl entsteht ein intensiv terpenartig riechendes chlorhaltiges Produkt, wohl der entsprechende Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 228°. — $2C_{10}H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune sternförmig gruppierte Nadeln. F: 205° (Zers.).

6. Amine $C_{11}H_{17}N$.

1. ***4-Amino-1-isoamyl-benzol, 4-Isoamyl-anilin, β-Methyl-δ-[4-amino-phenyl]-butan*** $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2CH·CH_2·CH_2·C_6H_4·NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Isoamylanilin (aus salzsaurem Anilin und Isoamylalkohol) auf 300—340° (HOFMANN, *B.* 7, 529). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Isoamylalkohol mit 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. $ZnCl_2$ auf 270° (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2346; CALM, *B.* **15**, 1642). — *Darst.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 200 g Anilin, 170 g Isoamylalkohol und 200 g $ZnCl_2$ auf 270—280° (WILLGERODT, DAMMANN, *B.* **34**, 3678). — Öl. Kp: 256—258° (C.), 258—260° (WI., D.). — $2C_{11}H_{17}N + H_2SO_4$. Verfilzte Nadeln (aus Wasser) (C.; WI., D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in schwefelsäurehaltigem Wasser (C.). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (C.).

4-Benzamino-1-isoamyl-benzol, Benzoesäure-[4-isoamyl-anilid] $C_{18}H_{21}ON$ = $(CH_3)_2CH·CH_2·CH_2·C_6H_4·NH·CO·C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-isoamyl-benzol und Benzoylchlorid (CALM, *B.* **15**, 1645). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146—149°. Leicht löslich in Alkohol. Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

2. ***1¹-Amino-1-isoamyl-benzol, δ-Amino-β-methyl-δ-phenyl-butan, [Isobutyl-phenyl-carbin]-amin, α-Phenyl-isoamylamin*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5·CH(NH_2)·CH_2·CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des 1¹-Nitro-1-isoamyl-benzols (Bd. V, S. 436) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, JEGOROW, Ж. **30**, 1033; *C.* **1899** I, 776). — Kp_{756}: 232° bis 235°. Zieht CO_2 aus der Luft an.

3. ***4-Amino-1-äthopropyl-benzol, 4-[Diäthylcarbin]-anilin, γ-[4-Amino-phenyl]-pentan*** $C_{11}H_{17}N = (C_2H_5)_2CH·C_6H_4·NH_2$.

4-Dimethylamino-1-äthopropyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-[diäthylcarbin]-anilin $C_{13}H_{21}N = (C_2H_5)_2CH·C_6H_4·N(CH_3)_2$. *B.* Man bringt 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) mit 4 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid in Äther zur Reaktion, destilliert den Äther ab, erhitzt den Rückstand auf 100—120° und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Schwefelsäure (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 522). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{754}: 262,2° (korr.); Kp_7: 127—129°. D_{15}^{15}: 0,91425; n_D^{15}: 1,5266 (F. S., L. S., *B.* **38**, 522). Zur Molekularrefraktion vgl. F. S., L. S., *B.* **38**, 1087. Ist mit Wasserdampf flüchtig (F. S., L. S., *B.* **38**, 522). — Salze: F. S., L. S., *B.* **38**, 522. $C_{13}H_{21}N$ + HCl. Blättchen.

Schmilzt bei 131° (nach vorherigem Erweichen); sublimiert im Vakuum bei 105°. — $2C_{13}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 195° (korr.).

Trimethyl-[4-(diäthylcarbin)-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}ON = (C_2H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Dimethylamino-1-äthopropyl-benzol und Methyljodid in absolut-ätherischer Lösung; man erhält das freie Trimethyl-[4-(diäthylcarbin)-phenyl]-ammoniumhydroxyd durch Behandeln der siedenden wäßr. Lösung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd (F. S., L. S., *B.* **38**, 521, 522, 1088). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 93—94° (nach vorherigem Erweichen). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion; zieht an der Luft CO_2 an. — Jodid $C_{14}H_{24}N\cdot I$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 168—169° (nach vorherigem Erweichen).

4-Diäthylamino-1-äthopropyl-benzol, N.N-Diäthyl-4-[diäthylcarbin]-anilin $C_{15}H_{25}N = (C_2H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt das aus 1 Mol.-Gew. 4-Diäthylamino-benzaldehyd und 4 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid in Äther erhaltene Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des Äthers im Dampfbade und zersetzt dann durch Eis und Schwefelsäure (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 524). — Aromatisch riechendes Öl. $Kp_{760,5}$: 278° (korr.); Kp_7: 140—141°; D_{21}^{21}: 0,90584; n_D^{21}: 1,5209; löslich in Äther (F. S., L. S., *B.* **38**, 524). Zur Molekularrefraktion vgl. F. S., L. S., *B.* **38**, 1087. — Chloroplatinat. Goldgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 179° (korr.) (F. S., L. S., *B.* **38**, 524).

x.x.x-Trinitro-[4-dimethylamino-1-äthopropyl-benzol], x.x.x-Trinitro-[N.N-dimethyl-4-(diäthylcarbin)-anilin] $C_{13}H_{18}O_6N_4 = C_{13}H_{18}N(NO_2)_3$. *B.* Aus 4-Dimethyl-amino-1-äthopropyl-benzol mit eisgekühlter rauchender Salpetersäure oder mit Salpeter in konz. Schwefelsäure (F. SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2164). — Hellgelbe regelmäßige Sechsecke (aus Alkohol). F: 65°.

4. ***4-Amino-1-tert.-amyl-benzol, 4-tert.-Amyl-anilin, β-Methyl-β-[4-amino-phenyl]-butan*** $C_{11}H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-tert.-amyl-benzol (Bd. V, S. 436) (ANSCHÜTZ, BECKERHOFF, *A.* **327**, 224). Aus 4-tert.-Amyl-phenol (Bd. VI, S. 548), NH_4Br und Bromzinkammoniak bei 330—340°, neben Bis-[4-tert.-amyl-phenyl]-amin (LLOYD, *B.* **20**, 1257). Aus Anilin, tert.-Amylalkohol (Bd. I, S. 388) und $ZnCl_2$ bei 270° (A., B., *A.* **327**, 222). — Kp: 259—262° (LL.); Kp_{13}: 140—142°; Kp_{12}: 135—137° (A., B.). — Die Diazoverbindung liefert mit Zinnoxydulnatron tert.-Amyl-benzol (Bd. V, S. 436), beim Kochen mit Wasser 4-tert.-Amyl-phenol (A., B.).

Bis-[4-tert.-amyl-phenyl]-amin, 4.4'-Di-tert.-amyl-diphenylamin $C_{22}H_{31}N = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4]_2NH$. *B.* Aus 4-tert.-Amyl-phenol, NH_4Br und Bromzinkammoniak bei 330—340°, neben 4-tert.-Amyl-anilin (LLOYD, *B.* **20**, 1258). — Dicköligu. Siedet im Wasserstoffstrome bei 319—321°. — $2C_{22}H_{31}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelgoldgelb, krystallinisch. Wenig löslich in warmem Alkohol.

4-Acetamino-1-tert.-amyl-benzol, Essigsäure-[4-tert.-amyl-anilid] $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-tert.-Amyl-anilin mit Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, BECKERHOFF, *A.* **327**, 222). — Blättchen (aus Benzol). F: 138—139°.

Essigsäure-bis-[4-tert.-amyl-phenyl]-amid, 4.4'-Di-tert.-amyl-N-acetyl-diphenyl-amin $C_{24}H_{33}ON = [CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4]_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-[4-tert.-amyl-phenyl]-amin und Essigsäureanhydrid (LLOYD, *B.* **20**, 1259). — Blättchen (aus Benzol). F: 81°. Leicht löslich in warmem Benzol und $CHCl_3$ und in kochendem absol. Alkohol.

4-Benzamino-1-tert.-amyl-benzol, Benzoesäure-[4-tert.-amyl-anilid] $C_{18}H_{21}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-tert.-Amyl-anilin und Benzoylchlorid (LLOYD, *B.* **20**, 1259; ANSCHÜTZ, BECKERHOFF, *A.* **327**, 223). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148,5° (LL.), 158° (A., B.).

3.5-Dinitro-4-amino-1-tert.-amyl-benzol, 2.6-Dinitro-4-tert.-amyl-anilin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-oxy-1-tert.-amyl-benzol (Bd. VI, S. 549) und 25%igem Ammoniak bei 175° (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* **327**, 214). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72°. — Wird von Schwefelammonium zu 5-Nitro-3.4-diamino-1-tert.-amyl-benzol (Syst. No. 1780), von Zinnchlorür und Salzsäure zu 3.4.5-Triamino-1-tert.-amyl-benzol (Syst. No. 1800) reduziert.

5. ***1¹-Amino-1-[1¹.1²-dimetho-propyl]-benzol, γ-Amino-β-methyl-γ-phenyl-butan, [Methyl-isopropyl-phenyl-carbin]-amin*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot C(NH_2)(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1¹-Nitro-1-[1¹.1²-dimetho-propyl]-benzol (Bd. V, S. 437)

mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, JEGOROW, Ж. **30**, 1033; *C.* **1899** I, 776). — Kp_{730}: 226—227°. D_0^0: 0,95239; D_0^{20}: 0,93482. n_D^{20}: 1,51781. — $C_{11}H_{17}N+HCl$.

6. ***2-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, 2-Methyl-6-tert.-butyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 8.) Zur Konstitution vgl. BAUR, *B.* **24**, 2839. — *B.* Aus o-Toluidin, Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ (EFFRONT, *B.* **17**, 419). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. o-Toluidin mit 1 Tl. $ZnCl_2$ und $^1/_2$ Tl. Isobutylalkohol 8 Stdn. im Druckrohr auf 270—280°, übersättigt dann mit NH_3 und schüttelt mit Äther aus; die in den Äther übergegangene Base wird zweimal mit Wasser destilliert, wobei man das zunächst Übergehende jedesmal für sich auffängt und schließlich fraktioniert (EFFRONT, *B.* **17**, 2340). — Flüssig. Kp: 243—244° (E., *B.* **17**, 2340). Wird von Methyljodid selbst bei 150° kaum angegriffen (E., *B.* **17**, 2346). — Das Hydrochlorid und Sulfat krystallisieren in Blättchen; das Oxalat ist in Äther kaum löslich [Unterschied vom Oxalat des 6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzols (s. u.)] (E., *B.* **17**, 2340).

CH_3 / NH_2 / $C(CH_3)_3$

Formylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Man kocht 2-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol mit überschüssiger konz. Ameisensäure unter Rückfluß und erhitzt schließlich auf 215° (EFFRONT, *B.* **17**, 2342). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 103—105°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub 2-Methyl-6-tert.-butyl-benzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 567).

Acetylderivat $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid (ERHARDT, Dissertation [Zürich 1882], S. 31). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 138° (ERH.) und schmilzt bei 141° (ERH.; EFFRONT, *B.* **17**, 2340).

Benzoylderivat $C_{18}H_{21}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol und Benzoylchlorid (ERHARDT, Dissertation [Zürich 1882], S. 33). — Blättchen. F: 142° (ERH.; EFFRONT, *B.* **17**, 2340).

N.N'-Bis-[2-methyl-6-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{23}H_{32}N_2S = [(CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH]_2CS$. *B.* Durch 3-tägiges Kochen von 2-Methyl-6-tert.-butyl-anilin mit CS_2 und Alkohol (EFFRONT, *B.* **17**, 2344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

2-Methyl-6-tert.-butyl-phenylisothiocyanat, 2-Methyl-6-tert.-butyl-phenylsenföl $C_{12}H_{15}NS = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CS$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Bis-[2-methyl-6-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff mit Phosphorsäure (D: 1,75) (EFFRONT, *B.* **17**, 2345). — Blättrige Krystallmasse. F: 44°. Kp: 267°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver 2-Methyl-6-tert.-butyl-benzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 567).

7. ***6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, 2-Methyl-4-tert.-butyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 8.) Zur Konstitution vgl. BAUR, *B.* **24**, 2839. — *B.* Man erhitzt 100 Tle. salzsaures o-Toluidin, das keine freie Säure enthält, mit 65 Tln. Isobutylalkohol erst 10 Stdn. nicht über 200° und dann 10—12 Stdn. auf 280° bis 300°, fraktioniert die gebildeten Basen, löst den bei 230—250° siedenden Anteil in 5 Tln. Wasser und wenig überschüssiger Salzsäure, fällt die filtrierte Lösung mit konz. Salzsäure und reinigt das ausgeschiedene Salz durch wiederholtes Lösen in (4 Tln.) heißem Wasser und Fällen mit Salzsäure (EFFRONT, *B.* **17**, 2320). Durch Reduktion von 6-Nitro-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 438) (BAUR, *B.* **24**, 2838). — Flüssig. Kp: 243° (EFFRONT), 245° (B.). — Salze: EFFRONT. $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Salzsäure. — $C_{11}H_{17}N + HBr$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{11}H_{17}N + H_2SO_4$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $2C_{11}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

CH_3 / H_2N / $C(CH_3)_3$

6-Dimethylamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, N.N.2-Trimethyl-4-tert.-butyl-anilin $C_{13}H_{21}N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol durch Erwärmen mit Methyljodid, Zerlegen des — nicht näher beschriebenen — Trimethyl-[2-methyl-4-tert.-butyl-phenyl]-ammoniumjodids mit Silberoxyd in wäßr. Lösung und Destillation der Ammoniumbase (EFFRONT, *B.* **17**, 2339). — Flüssig. Kp: 250—251°. — $2C_{13}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotes Öl, das im Exsiccator krystallinisch erstarrt.

6-Formamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, Ameisensäure-[2-methyl-4-tert.-butyl-anilid] $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Man kocht gleiche Teile 6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol und konz. Ameisensäure 10 Stdn. gelinde am Rückflußkühler und erhitzt darauf die Reaktionsmasse im Ölbad bis 250° (E., *B.* **17**, 2332). — Tafeln (aus verd. Ameisensäure). F: 105—106°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in

Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub 2-Methyl-4-tert.-butyl-benzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 568).

6-Acetamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, Essigsäure-[2-methyl-4-tert.-butyl-anilid] $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol und Acetylchlorid (E., *B.* 17, 2322). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 162°. Schwer löslich, selbst in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

6-Benzamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, Benzoesäure-[2-methyl-4-tert.-butyl-anilid] $C_{18}H_{21}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol und Benzoylchlorid (E., *B.* 17, 2322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N.N'-Bis-[2-methyl-4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{23}H_{32}N_2S = [(CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH]_2CS$. *B.* Aus 6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, CS_2 und Alkohol (E., *B.* 17, 2335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

2-Methyl-4-tert.-butyl-phenylisothiocyanat, 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenylsenföl $C_{12}H_{15}NS = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CS$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von N.N'-Bis-[2-methyl-4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff mit Phosphorsäure (D: 1,75) (E., *B.* 17, 2336). — Nadeln. F: 46°. Siedet unter beginnender Zersetzung bei 275—280°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Petroläther. Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 220° 2-Methyl-4-tert.-butyl-benzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 568).

5-Nitro-6-amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, 6-Nitro-2-methyl-4-tert.-butyl-anilin $C_{11}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt das Acetylderivat (s. u.) mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAUR, *B.* 30, 303). — Braunrote Tafeln (aus Alkohol). F: 81°. — Gibt bei der Reduktion ein festes Orthodiamin, das mit Phenanthrenchinon eine Verbindung vom Schmelzpunkt 153° liefert.

(Formel: CH_3; H_2N; O_2N; $C(CH_3)_3$)

Acetylderivat $C_{13}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben eso-Dinitro-6-acetamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, wenn man 100 g 6-Acetamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol (s. o.) in 300 g Eisessig kalt mit 100 g 100%iger Salpetersäure versetzt und sofort in Wasser gießt; man trennt die Reaktionsprodukte durch Umkrystallisieren aus Alkohol (B., *B.* 30, 303). — F: 147°. Leicht löslich in Alkohol.

eso-Dinitro-6-amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, eso-Dinitro-2-methyl-4-tert.-butyl-anilin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt das Acetylderivat (s. u.) mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B., *B.* 30, 303). — F: 131°.

Acetylderivat $C_{13}H_{17}O_5N_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. oben beim Acetylderivat des 5-Nitro-6-amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzols. — Weiße Nadeln. F: 199° (B.).

2.4.5-Trinitro-6-amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, 3.5.6-Trinitro-2-methyl-4-tert.-butyl-anilin $C_{11}H_{14}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf die alkoh. Lösung des 5-Nitro-6-amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzols (s. o.) in der Wärme (B., *B.* 30, 304). — F: 168°. Läßt sich nicht diazotieren. Bildet mit Alkalien rotgelbe Salze.

(Formel: CH_3; H_2N; NO_2; O_2N; $C(CH_3)_3$; NO_2)

2.4.5-Trinitro-6-äthylamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol $C_{13}H_{18}O_6N_4 = (CH_3)_3C\cdot C_6(NO_2)_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von C_2H_5Br und Kali auf die alkoh. Lösung des 2.4.5-Trinitro-6-amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzols (s. o.) (B., *B.* 30, 304). — F: 113°.

8. ***Derivat,*** das sich von ***2-*** oder von ***4-*** oder von ***6-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol*** $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$ ableitet. (Vgl. auch No. 6 und 7.)

eso-Dinitro-eso-amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol

$C_{11}H_{15}O_4N_3$ = (Formel: CH_3; O_2N; NH_2; $C(CH_3)_3$; NO_2) oder (Formel: CH_3; O_2N; NO_2; $C(CH_3)_3$; NH_2) oder (Formel: CH_3; H_2N; NO_2; $C(CH_3)_3$; NO_2)

B. Aus 2.4.6-Trinitro-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 438) und alkoh. Schwefelammon (BAUR, *B.* 24, 2839). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (Fabr. de Thann et Mulhouse, D.R.P. 99256; *Frdl.* 5, 899; *C.* 1898 II, 1232). — $C_{11}H_{15}O_4N_3 + HCl$. Lamellen (B.).

9. ***2 oder 3-Amino-1-äthyl-4-isopropyl-benzol, 2 oder 5-Äthyl-5 oder 2-isopropyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man nitriert 1-Äthyl-4-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 440) in Eisessig mit rauchender Salpetersäure zu dem bei 265° unter Zersetzung siedenden — sonst nicht näher beschriebenen — 2 oder 3-Nitro-1-äthyl-4-isopropyl-benzol und reduziert dieses mit Zink und Essigsäure (VON DER BECKE, *B.* **23**, 3194). — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln.

C_2H_5, NH_2, $CH(CH_3)_2$ oder C_2H_5, NH_2, $CH(CH_3)_2$

10. ***1[1]-Amino-1-äthyl-4-isopropyl-benzol, [Methyl-(4-isopropyl-phenyl)-carbin]-amin, α-[4-Isopropyl-phenyl]-äthylamin*** $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$.

Phenyl-[α-(4-isopropyl-phenyl)-äthyl]-amin, [α-(4-Isopropyl-phenyl)-äthyl]-anilin, [α-Methyl-cuminyl]-anilin $C_{17}H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cuminal-anilin (S. 200) und Methylmagnesiumjodid (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1771). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59°. Kp_{15}: 200°. Sehr leicht löslich. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 177°.

11. ***4-Amino-1-methyl-3.5-diäthyl-benzol, 4-Methyl-2.6-diäthyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit Äthylalkohol auf 300° (Höchster Farbw., D.R.P. 67844; *Frdl.* **3**, 174). — Flüssig. Kp: 238°.

CH_3, C_2H_5, C_2H_5, NH_2

Acetylderivat $C_{13}H_{19}ON = (C_2H_5)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 167° (Höchster Farbw., D.R.P. 67844; *Frdl.* **3**, 174).

12. ***6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, 2.3.4.5.6-Pentamethyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_5C_6 \cdot NH_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Dimethylpseudocumidin (S. 1152) mit CH_3I auf 240—250° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 1822). Durch Erhitzen von salzsaurem 5-Amino-1.2.3-trimethyl-benzol (S. 1150) mit Methylalkohol auf 250—260° (LIMPACH, *B.* **21**, 645). Bei der Reduktion von eso-Nitro-pentamethylbenzol (Bd. V, S. 444) (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4162). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* **14**, 52; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 762). F: 151—152° (A. W. H.), 151° (WI., K.). Kp: 277—278° (A. W. H.), 278—280° (L.). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (A. W. H.). — Salze: A. W. H. $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Täfelchen. Schwer löslich.

6-Methylamino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, N.2.3.4.5.6-Hexamethyl-anilin $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_5C_6 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol und CH_3I bei 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 1824). — Schuppen (aus Alkohol). F: 60—61°. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

6-Dimethylamino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, N.N.2.3.4.5.6-Heptamethyl-anilin $C_{13}H_{21}N = (CH_3)_5C_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Digerieren von 6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol mit Methyljodid und Alkali (A. W. H., *B.* **18**, 1824). — F: 53—54°. — $2C_{13}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

Pentamethyl-phenylisocyanid, Pentamethyl-phenylcarbylamin $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_5C_6 \cdot N:C<$. *B.* Aus 6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol mit Chloroform und alkoh. Natron (A. W. H., *B.* **18**, 1824). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128°. Wandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter lebhafter Wärmeentwicklung in das Nitril der Pentamethylbenzoesäure (Bd. IX, S. 569) um. Leicht löslich in Alkohol.

6-Formamino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, Ameisensäure-[2.3.4.5.6-pentamethyl-anilid] $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_5C_6 \cdot NH \cdot CHO$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217° (LIMPACH, *B.* **21**, 645).

6-Acetamino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, Essigsäure-[2.3.4.5.6-pentamethyl-anilid] $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_5C_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von 6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 1824). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°.

[Pentamethylphenyl]-thioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = (CH_3)_5C_6 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Pentamethyl-phenylsenföl (S. 1183) und alkoh. Ammoniak (A. W. H., *B.* **18**, 1827). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224°.

N.N'-Bis-[pentamethylphenyl]-thioharnstoff $C_{23}H_{32}N_2S = [(CH_3)_5C_6 \cdot NH]_2CS$. *B.* s. unten im Artikel Pentamethyl-phenylsenföl. — Nadeln (aus Eisessig). F: 252°; sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (A. W. H., *B.* **18**, 1828).

Pentamethyl-phenylisothiocyanat, Pentamethyl-phenylsenföl $C_{12}H_{15}NS = (CH_3)_5C_6 \cdot N:CS$. *B.* Entsteht neben N.N'-Bis-[pentamethylphenyl]-thioharnstoff (s. o.) beim Kochen von 6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol mit CS_2; destilliert man das Produkt mit Wasser, so geht nur Pentamethyl-phenylsenföl über (A. W. H., *B.* **18**, 1827). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86°.

7. Amine $C_{12}H_{19}N$.

1. ***eso-Amino-1-n-hexyl-benzol, x-[n-Hexyl]-anilin, α-[x-Amino-phenyl]-hexan*** $C_{12}H_{19}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

x-Dimethylamino-1-hexyl-benzol (?), Dimethyl-eso-hexyl-anilin (?) $C_{14}H_{23}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Syst. No. 1787), bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Methylhexylketon (Bd. 1, S. 704) mit 2 Tln. Dimethylanilin und 1 Tl. $ZnCl_2$ auf 190°; man trennt beide Basen durch Fraktionieren (Doebner, Petschow, *A.* **242**, 344). — Flüssig. Siedet unterhalb 360°.

Trimethyl-[x-(n-hexyl)-phenyl]-ammoniumjodid (?) $C_{15}H_{26}NI = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I$ (?). *B.* Aus x-Dimethylamino-1-hexyl-benzol (?) und Methyljodid bei 2-stdg. Erhitzen in Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (Doebner, Petschow, *A.* **242**, 344). — Gelbe Blättchen mit 1 H_2O. Schmilzt bei 154—155° unter Zersetzung.

2. ***1¹-Amino-1-isohexyl-benzol, ε-Amino-β-methyl-ε-phenyl-pentan, [Isoamyl-phenyl-carbin]-amin, α-Phenyl-isohexylamin*** $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Phenyl-[α-phenyl-isohexyl]-amin, [α-Phenyl-isohexyl]-anilin, [α-Isoamyl-benzyl]-anilin $C_{18}H_{23}N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalanilin (S. 195) und Isoamylmagnesiumjodid (Busch, Rinck, *B.* **38**, 1765). — Blaufluorescierendes dickes Öl, das sich an der Luft grün färbt. Kp_{20}: 212—215°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 206°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{18}H_{23}N + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol + verd. Salpetersäure). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Wasser zerlegt.

3. ***2 oder 3-Amino-1-propyl-4-isopropyl-benzol, 2 oder 5-Propyl-5 oder 2-isopropyl-anilin*** $C_{12}H_{19}N$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man nitriert 1-Propyl-4-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 446) mit der zehnfachen Menge eisgekühlter Salpetersäure (D: 1,48) und reduziert das Nitroprodukt durch 5-stdg. Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr bei 130° (Filetti, *G.* **21** I, 8). — Flüssig. Kp: 260—265°.

[Formeln: Benzolring mit $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oben, NH_2 daneben, $CH(CH_3)_2$ unten — oder — Benzolring mit $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oben, $CH(CH_3)_2$ unten, NH_2 daneben]

Acetylderivat $C_{14}H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus gleichen Teilen 2 oder 3-Amino-1-propyl-4-isopropyl-benzol und Essigsäureanhydrid (Filetti, *G.* **21** I, 8). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70—71°.

4. ***2-Amino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol, 2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-anilin*** $C_{12}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 447) mit Eisen und verdünnter Essigsäure (Baur, *B.* **33**, 2563; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 99256; *C.* **1898** II, 1232). — Platten (aus Ligroin). F: 32°; Kp: 256°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_6N_3$. Braune Nadeln. F: 120—122° (Noelting, Sommerhoff, *B.* **39**, 77).

[Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, CH_3 und $(CH_3)_3C$]

Formylderivat $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Baur, *B.* **33**, 2564).

Acetylderivat $C_{14}H_{21}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 81° (B., *B.* **33**, 2563).

Benzoylderivat $C_{19}H_{23}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (B., *B.* **33**, 2563).

Bis-[2.6-dimethyl-4-tert.-butyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{25}H_{36}N_2S = [(CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NH]_2CS$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-anilin mit CS_2 und Alkohol (B., *B.* **33**, 2564). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234°.

2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-phenylisothiocyanat, 2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-phenylsenföl $C_{13}H_{17}NS = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N:CS$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-anilin mit CS_2 in Alkohol in geringer Menge (B., *B.* **33**, 2564). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°.

4-Nitro-2-amino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol, 3-Nitro-2.6-dimethyl-4-tert.-butyl-anilin $C_{12}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 17 g 2-Amino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol, gelöst in 200 g Schwefelsäure, und 10 g 100%iger Salpetersäure (B., *B.* **33**, 2563). Aus 2.4-Dinitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 447) durch Reduktion mit Schwefelkalium (B.). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. — Durch Diazotierung und Verkochen des Produktes mit Alkohol entsteht 4-Nitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 447).

[Formel: CH_3; NH_2; $(CH_3)_3C$; CH_3; NO_2]

4.6-Dinitro-2-amino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol, 3.5-Dinitro-2.6-dimethyl-4-tert.-butyl-anilin $C_{12}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 17 g 2-Amino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol, gelöst in 200 g Schwefelsäure, und 25 g 100%iger Salpetersäure (B., *B.* **33**, 2563; vgl. Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 99256; *C.* **1898** II, 1232). Durch Nitrierung von 4-Nitro-2-amino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (s. o.) (B.). — *Darst.* Durch Reduktion von 2.4.6-Trinitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 448) mit alkoh. Schwefelammonium (B.; vgl. F. de T. et M., D. R. P. 90291; *Frdl.* **4**, 1300). — Gelbe Nadeln. F: 186° (B.), 186—187° (F. de T. et M., D. R. P. 99256). Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Ligroin (B.).

[Formel: CH_3; O_2N; NH_2; $(CH_3)_3C$; CH_3; NO_2]

Acetylderivat $C_{14}H_{19}O_5N_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Acetamino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (S. 1183) (B., *B.* **33**, 2564). — Blättchen (aus Alkohol). F: 192°.

Diacetylderivat $C_{16}H_{21}O_6N_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-2-amino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (s. o.) und Essigsäureanhydrid (B., *B.* **33**, 2564). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 154°.

5. ***4-Amino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-anilin*** $C_{12}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (Bd. V, S. 447) mit Eisen und verd. Essigsäure (B., *B.* **33**, 2566). — Öl. Kp: 246°. — **Hydrochlorid** und **Sulfat** sind schwer löslich in kaltem Wasser.

[Formel: CH_3; $(CH_3)_3C$; CH_3; NH_2]

Benzoylderivat $C_{19}H_{23}ON = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 206° (B., *B.* **33**, 2567).

6. ***4-Amino-1.3.5-trimethyl-2-propyl-benzol, 2.4.6-Trimethyl-3-propyl-anilin*** $C_{12}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des — nicht näher beschriebenen — 4-Nitro-1.3.5-trimethyl-2-propyl-benzols, dargestellt durch Eintröpfeln von 2 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure in 1 Mol.-Gew. Propylmesitylen (Bd. V, S. 449) unter Kühlung, mit Eisen und Eisessig (Töhl, Tripke, *B.* **28**, 2462). — Öl. — $C_{12}H_{19}N + H_2SO_4$. Nadeln. F: 117°. Leicht löslich in Wasser. — **Acetylderivat**. F: 161°.

[Formel: CH_3; $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$; CH_3; CH_3; NH_2]

8. Amine $C_{13}H_{21}N$.

1. ***eso-Amino-1-n-heptyl-benzol, x-[n-Heptyl]-anilin, α-[x-Amino-phenyl]-heptan*** $C_{13}H_{21}N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von eso-Nitro-n-heptyl-benzol (Bd. V, S. 452) (Auger, *Bl.* [2] **47**, 50). — Flüssig. Kp_{10}: 175°.

2. ***1^7-Amino-1-n-heptyl-benzol, η-Amino-α-phenyl-heptan, η-Phenyl-n-heptylamin*** $C_{13}H_{21}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH_2$.

α-**Jod-*η*-amino-*α*-phenyl-heptan**, *η*-Jod-*η*-phenyl-n-heptylamin $C_{13}H_{20}NI = C_6H_5\cdot CHI\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus *η*-Oxy-*η*-phenyl-n-heptylamin $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Syst. No. 1855) und rauchender, farbloser Jodwasserstoffsäure (Gabriel, *B.* **42**, 4057). — $C_{13}H_{20}NI + HI$. Weiße Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 109° unter Rötung. Leicht löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_{13}H_{20}NI + C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Nädelchen. Schmilzt bei 84—85° zu einer roten, trüben Flüssigkeit.

3. ***4-Amino-1-[dipropylcarbin]-benzol, 4-[Dipropylcarbin]-anilin, δ-[4-Amino-phenyl]-heptan*** $C_{13}H_{21}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-[dipropylcarbin]-benzol, N.N-Dimethyl-4-[dipropylcarbin]-anilin $C_{15}H_{25}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4 Mol.-Gew. Propylmagnesiumbromid erhaltenen Reaktionsproduktes auf 120—130° (SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2164). — Hellgelbes Öl. Kp_{24}: 164°. Färbt sich mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ grüngelb. — Hydrochlorid. Hygroskopisch.

4-Diäthylamino-1-[dipropylcarbin]-benzol, N.N-Diäthyl-4-[dipropylcarbin]-anilin $C_{17}H_{29}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus 1 Mol.-Gew. (5,30 g) 4-Diäthylamino-benzaldehyd und 4 Mol.-Gew. Propylmagnesiumbromid (2,88 g Mg, 14,76 g Propylbromid in Äther) auf 130° (S., M., *B.* **39**, 2167). — Hellgelbes Öl. Kp_{22}: 165°.

4. ***4-Amino-1-[diisopropylcarbin]-benzol, 4-[Diisopropylcarbin]-anilin, β.δ-Dimethyl-γ-[4-amino-phenyl]-pentan*** $C_{13}H_{21}N = [(CH_3)_2CH]_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-[diisopropylcarbin]-benzol, N.N-Dimethyl-4-[diisopropylcarbin]-anilin $C_{15}H_{25}N = [(CH_3)_2CH]_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des aus Isopropylmagnesiumbromid und 4-Dimethylamino-benzaldehyd erhaltenen Reaktionsproduktes mit überschüssigem Isopropylmagnesiumbromid auf 110° (S., WEIGERT, *B.* **40**, 4366). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 268°. — Pikrat. F: 150°. — Jodmethylat. F: 171°.

5. ***6-Amino-1.3.4-trimethyl-2.5-diäthyl-benzol, 2.4.5-Trimethyl-3.6-diäthyl-anilin*** $C_{13}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Äthyl- und Diäthylpseudocumidin, erhalten durch Erhitzen von salzsaurem Pseudocumidin mit Äthylalkohol im Druckrohr auf 120—130°, mit C_2H_5I im Druckrohr auf 260° (RUTTAN, *B.* **19**, 2383). — Flüssig. Kp: 286—290°. D: 0,971. — Hydrochlorid. In kaltem Wasser unlöslich.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), C_2H_5, CH_3, CH_3 (unten), C_2H_5, H_2N]

Acetylderivat $C_{15}H_{23}ON = (CH_3)_3C_6(C_2H_5)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-1.3.4-trimethyl-2.5-diäthyl-benzol und Essigsäureanhydrid (R., *B.* **19**, 2384). — Nadeln. F: 182°.

9. Amine $C_{14}H_{23}N$.

1. ***2-Amino-1-n-octyl-benzol, 2-n-Octyl-anilin, α-[2-Amino-phenyl]-octan*** $C_{14}H_{23}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-1-n-octyl-benzol (Bd. V, S. 454) mit Zinn und Salzsäure (AHRENS, *B.* **19**, 2725). — $2C_{14}H_{23}N + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln.

2. ***4-Amino-1-n-octyl-benzol, 4-n-Octyl-anilin, α-[4-Amino-phenyl]-octan*** $C_{14}H_{23}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von je 7 g prim. n-Octylalkohol (Bd. I, S. 418) mit 25 g Chlorzinkanilin (1 Mol. $ZnCl_2$, 2 Mol. Anilin) im Druckrohr auf 270—280°; man behandelt das Produkt mit verdünnter warmer Salzsäure, filtriert, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und schüttelt mit Äther aus; die in den Äther übergegangene Base wird fraktioniert und der bei 300—320° übergehende Anteil in sehr verd. Schwefelsäure eingetragen; das ausgefällte Sulfat wäscht man mit Wasser, kocht es mit wenig Alkohol aus und zerlegt es durch Natronlauge (BERAN, *B.* **18**, 132). — Erstarrt bei 0° zu großen Blättern, die bei 19,5° schmelzen. Kp: 310—311° (korr.). — $C_{14}H_{23}N + HCl$. Blätter (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Äther. — $2C_{14}H_{23}N + H_2SO_4$. Blätter. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, wenig löslich in kochendem absolutem Alkohol. — Oxalat $2C_{14}H_{23}N + C_2H_2O_4$. Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.

Formylderivat $C_{15}H_{23}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Amino-1-n-octyl-benzol und konz. Ameisensäure (D: 1,22) (B., *B.* **18**, 135). — Blätter (aus Alkohol). F: 56°. Kaum löslich in warmem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Äther.

Acetylderivat $C_{16}H_{25}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1-n-octyl-benzol und Essigsäureanhydrid (B., *B.* **18**, 135). — Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). F: 93°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Ligroin.

Benzoylderivat $C_{21}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-n-octyl-benzol und Benzoylchlorid (B., *B.* **18**, 135). — Blätter (aus Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther.

3. ***4-Amino-1-[1¹-metho-heptyl]-benzol, 4-[Methyl-n-hexyl-carbin]-anilin, β-[4-Amino-phenyl]-octan*** $C_{14}H_{23}N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 25 g Chlorzinkanilin und 7 g sek. n-Octylalkohol (aus Ricinusöl) (Bd. I, S. 419) im Druck-

rohr bei 280°, analog der Bildung des 4-Amino-1-n-octyl-benzols (S. 1185); die rohe, bei 280° bis 300° überdestillierende Base wird an Oxalsäure gebunden und das erhaltene Oxalat aus siedendem Wasser umkrystallisiert (B., *B.* **18**, 139). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 290° bis 292° (korr.). — Oxalat $2C_{14}H_{23}N + C_2H_2O_4$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{21}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-[1¹-metho-heptyl]-benzol und überschüssigem Benzoylchlorid (B., *B.* **18**, 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin in der Kälte, leicht löslich darin beim Erwärmen.

10. Amine $C_{15}H_{25}N$.

1. ***2-Amino-1-methyl-x-[n-octyl]-benzol, 2-Methyl-x-[n-octyl]-anilin*** $C_{15}H_{25}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei 7—8-stdg. Erhitzen von 8 g prim. n-Octylalkohol (Bd. I, S. 418) mit 30 g Chlorzink-o-toluidin im Druckrohr auf 280°; die Fraktion vom Siedepunkt 310—320° der erhaltenen Base wird an H_2SO_4 gebunden und das Sulfat aus etwas verd. Alkohol umkrystallisiert (B., *B.* **18**, 145). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 324—326°. — $C_{15}H_{25}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $2C_{15}H_{25}N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — Oxalat $2C_{15}H_{25}N + C_2H_2O_4$. Blätter (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther.

Acetylderivat $C_{17}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-1-methyl-x-[n-octyl]-benzol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (B., *B.* **18**, 147). — Nädelchen. F: 81°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther.

Benzoylderivat $C_{22}H_{29}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-1-methyl-x-[n-octyl]-benzol und Benzoylchlorid (B., *B.* **18**, 147). — Blätter (aus Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

2. ***4-Amino-1-[diisobutylcarbin]-benzol, 4-[Diisobutylcarbin]-anilin, β.ζ-Dimethyl-δ-[4-amino-phenyl]-heptan*** $C_{15}H_{25}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-[diisobutylcarbin]-benzol, N.N-Dimethyl-4-[diisobutylcarbin]-anilin $C_{17}H_{29}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des aus 1 Mol.-Gew. (5,5 g) 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4 Mol.-Gew. Isobutylmagnesiumjodid (3,5 g Magnesium, 20 g Isobutylbromid, 50 ccm absol. Äther) erhaltenen Reaktionsproduktes auf 125° (SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2165). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{18}: 236°. Färbt sich mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ rotbraun.

11. 4-Amino-1-[diisoamylcarbin]-benzol, 4-[Diisoamylcarbin]-anilin, β.ϑ-Dimethyl-ε-[4-amino-phenyl]-nonan $C_{17}H_{29}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-[diisoamylcarbin]-benzol, N.N-Dimethyl-4-[diisoamylcarbin]-anilin $C_{19}H_{33}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt das aus Isoamylmagnesiumbromid und 4-Dimethylamino-benzaldehyd erhaltene Reaktionsprodukt mit überschüssigem Isoamylmagnesiumbromid auf 120° (SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4367). — Öl. Kp_{13}: 184—185°. — Jodmethylat. F: 175°.

12. eso-Amino-1-n-hexadecyl-benzol, x-Cetyl-anilin, α-[x-Amino-phenyl]-hexadecan $C_{22}H_{39}N = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

B. Durch Reduktion von eso-Nitro-1-cetyl-benzol (Bd. V, S. 473) mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (KRAFFT, *B.* **19**, 2984). — F: 53—53,5°; Kp_{15}: 254—255° (K., GÖTTIG, *B.* **21**, 3181). — $2C_{22}H_{39}N + 2HCl + PtCl_4$. Ziemlich löslich in Äther und starkem Alkohol (K.).

Acetylderivat $C_{24}H_{41}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus x-Cetyl-anilin und Acetylchlorid (K., G., *B.* **21**, 3181). — F: 104—104,5°. Kp_{15}: ca. 295°.

13. 2 oder 3-Amino-1-methyl-4-n-hexadecyl-benzol, 2 oder 5-Methyl-5 oder 2-cetyl-anilin $C_{23}H_{41}N = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$.

B. Man nitriert 1-Methyl-4-cetyl-benzol (Bd. V, S. 473), indem man die eben geschmolzene Substanz in mäßig gekühlte rauchende Salpetersäure eintropfen läßt, und reduziert das — unscharf um 40° schmelzende, sonst nicht näher beschriebene — Nitroprodukt mit $SnCl_2$ und Salzsäure (K., G., *B.* **21**, 3183). — Krystallinisch. F: 54°. Kp_{15}: 264—265°.

5. Monoamine $C_nH_{2n-7}N$.

1. Amine C_8H_9N.

1. ***2-Amino-1-vinyl-benzol, 2-Amino-styrol, 2-Vinyl-anilin*** $C_8H_9N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 54; *B.* **26** Ref., 677). — In Äther lösliches Öl; geht nach einigen Stunden in ein in Äther unlösliches Polymerisationsprodukt über. — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Braungelb, krystallinisch.

2-Acetamino-styrol, Essigsäure-[2-vinyl-anilid] $C_{10}H_{11}ON = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-styrol in äther. Lösung mit Essigsäureanhydrid (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 56). — Nadeln (aus Benzol). F: 129° (K., *B.* **26** Ref., 677). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin (K., Dissert.).

ω-Chlor-2-amino-styrol, 2-[β-Chlor-vinyl]-anilin $C_8H_8NCl = CHCl:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Reduktion von ω-Chlor-2-nitro-styrol (Bd. V, S. 479) mit Zinn und Salzsäure (Lipp, *B.* **17**, 1071) oder mit $SnCl_2$ und alkoh. Salzsäure (Komppa, *B.* **26**, 2970). Man zersetzt es mit Alkali in wäßr. Lösung (L.). — Prismen (aus Ligroin), Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (Wiik, *B.* **26**, 2970). F: 55,5—56,5° (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser; die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv gelb (L.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 160—170° Indol (Syst. No. 3069) (L.). — $C_8H_8NCl + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in starker Salzsäure, unlöslich in Äther (L.). — $2C_8H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Braungelbe Nadeln (K.).

ω-Chlor-2-methylamino-styrol, N-Methyl-2-[β-chlor-vinyl]-anilin $C_9H_{10}NCl = CHCl:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von ω-Chlor-2-amino-styrol (s. o.) mit Methyljodid und Alkohol (Lipp, *B.* **17**, 2509). — Hellgelbes Öl. Nicht destillierbar, aber mit Wasserdampf flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 130—140° N-Methyl-indol.

ω-Chlor-2-acetamino-styrol $C_{10}H_{10}ONCl = CHCl:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Chlor-2-amino-styrol in Äther mit Essigsäureanhydrid (Komppa, *B.* **26**, 2970). — Nädelchen (aus Benzol). F: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Ligroin.

2. ***3-Amino-1-vinyl-benzol, 3-Amino-styrol, 3-Vinyl-anilin*** $C_8H_9N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) mit $SnCl_2$ in konz. Salzsäure (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 16). — Gelbliches Öl. Kp_{12-13}: 112,5—115,5°; D_{20}^{20}: 1,0216 (K.). Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Stehen ein festes, in Äther unlösliches Polymerisationsprodukt (K.). — $C_8H_9N + HCl$. Nadeln. F: 144—145°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $C_8H_9N + HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). F: 181° (Tutin, Caton, Hann, *Soc.* **95**, 2125). — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln. Bräunt sich bei ca. 240°, schmilzt noch nicht bei 300°; ziemlich leicht löslich in Wasser (K.).

3-Acetamino-styrol, Essigsäure-[3-vinyl-anilid] $C_{10}H_{11}ON = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-styrol in Äther mit Essigsäureanhydrid (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 23). — Nadeln (aus Benzol mit Ligroin). F: 74—75°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Färbt sich feucht am Licht rot.

3-Benzamino-styrol, Benzoesäure-[3-vinyl-anilid] $C_{15}H_{13}ON = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Amino-styrol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 24; *B.* **26** Ref., 677). — Krystallisiert nach K. aus Benzol + Ligroin in Blättchen; F: 90—91°; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Krystallisiert nach Tutin, Caton, Hann (*Soc.* **95**, 2125) aus Alkohol in Tafeln mit 1 H_2O, die bei 126—127° schmelzen.

[3-Vinyl-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}ON_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-styrol und Kaliumcyanat in Wasser (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 25; *B.* **26** Ref., 677). — Blättchen. F: 142—143°.

3. ***4-Amino-1-vinyl-benzol, 4-Amino-styrol, 4-Vinyl-anilin*** $C_8H_9N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 42; *B.* **26** Ref., 677). — Farbloses, in Äther leicht lösliches Öl, das sich leicht in ein gelbes, in Äther unlösliches Polymerisationsprodukt verwandelt. — $C_8H_9N + HCl$. Nadeln (aus wenig Wasser mit konz. Salzsäure). Schwärzt sich bei 170°, schmilzt noch nicht bei 200°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in konz. Salzsäure. — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

Polymeres 4-Amino-styrol $(C_8H_9N)_x$. *B.* Entsteht neben 4-Amino-zimtsäure beim Behandeln von 4-Nitro-zimtsäure-äthylester mit Zinn und Salzsäure (G. Bender, *B.* 14, 2360). Entsteht als einziges Produkt bei längerem Erhitzen von 4-Amino-zimtsäure im Paraffinbad (Bernthsen, F. Bender, *B.* 15, 1982). — Amorph, nicht flüchtig (G. B.). Erweicht bei 76° und schmilzt bei 81° (Ber., F. B.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, fast unlöslich in Ligroin, mäßig löslich in Benzol, leicht in Alkohol, weniger in Äther; leicht löslich in Säuren (G. B.; Ber., F. B.). — Das salzsaure Salz ist amorph (G. B.). — $[2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O]_x$. Sehr schwer löslich (G. B.).

4-Acetamino-styrol, Essigsäure-[4-vinyl-anilid] $C_{10}H_{11}ON = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-styrol in Äther mit Essigsäureanhydrid, weniger rein mit Acetylchlorid (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 44; *B.* 26 Ref., 677). — Viereckige Tafeln (aus Benzol). F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwerer in kaltem Benzol und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Wasser.

4-Benzamino-styrol, Benzoesäure-[4-vinyl-anilid] $C_{15}H_{13}ON = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-styrol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Komppa, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 45; *B.* 26 Ref., 677). — Schuppen (aus Alkohol). F: 160,5—161°.

[4-Vinyl-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}ON_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 4-Amino-styrol und Kaliumcyanat in Wasser (K., Dissert. [Helsingfors 1893], S. 46; *B.* 26 Ref., 677). — Nadeln. Bräunt sich bei 160°. F: 173—174°.

2 oder 3-Brom-4-acetamino-styrol $C_{10}H_{10}ONBr = CH_2:CH\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von 4-Acetamino-zimtsäure (Gabriel, Herzberg, *B.* 16, 2043; H., Dissert. [Berlin 1883], S. 34). — Nadeln (aus Wasser). F: 182,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

x.x-Dinitro-4-acetamino-styrol $C_{10}H_9O_5N_3 = CH_2:CH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 4-Acetamino-zimtsäure in 5 Tle. rauchender Salpetersäure bei mittlerer Temperatur (Gabriel, Herzberg, *B.* 16, 2041). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

2.ω- oder 3.ω-Dinitro-4-amino-styrol, 3 oder 2-Nitro-4-[β-nitro-vinyl]-anilin $C_8H_7O_4N_3 = O_2N\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-zimtsäure mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (Friedländer, Lazarus, *A.* 229, 247). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Entwickelt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Kohlenoxyd. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln krystallisierendes und bei 250—252° schmelzendes Acetylderivat.

4. ***Derivat,*** von dem es unbekannt ist, ob es zum ***2-, 3-, 4- oder α-Amino-styrol*** gehört.

ω.ω-Dichlor-x-amino-styrol $C_8H_7NCl_2 = CCl_2:C(C_6H_5)\cdot NH_2$ oder $CCl_2:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des ω.ω-Dichlor-x-nitro-styrols (Bd. V, S. 480) mit Zink und Essigsäure (Dinesmann, *C. r.* 141, 202). — F: 99—100°.

5. ***1²-Amino-1-vinyl-benzol, ω-Amino-styrol, β-Phenyl-vinylamin, Styrylamin*** $C_8H_9N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NH_2$.

Styrylcarbamidsäure-ester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot R$ bezw. **[β-Phenyl-äthyliden]-carbamidsäure-ester** $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot R$ und **[2-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester** $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. **[β-(2-Nitro-phenyl)-äthyliden]-carbamidsäure-methylester** $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot CH_3$ s. Bd. VII, S. 293, 294.

Styrylcarbonimid, Styrylisocyanat $C_9H_7ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot N:CO$. *B.* Aus Zimtsäureazid (Bd. IX, S. 591) beim Erhitzen in Benzol unter Ausschluß von Feuchtigkeit (Forster, *Soc.* 95, 438). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 107°. D_{17}^{17}: 1,101.

2. Amine $C_9H_{11}N$.

1. ***4-Amino-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-anilin, α-[4-Amino-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{11}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-propenyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-propenyl-anilin $C_{11}H_{15}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des Äthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinols unter 10 mm Druck (F. Sachs, L. Sachs, *B.* 38, 514). — Nadeln (aus 80%/igem Alkohol). F: 48°. Kp_{10}: 152—154°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löst sich in heißem Eisessig mit blaugrüner Farbe. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Entfärbt Bromlösung. — Chloroplatinat. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei 132° nach vorherigem Erweichen.

2. ***1^3-Amino-1-[propen-(1^1)-yl]-benzol, γ-Amino-α-phenyl-α-propylen, [Styrylcarbin]-amin, γ-Phenyl-allylamin, Cinnamylamin*** $C_9H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Di- und Tricinnamylamin aus Cinnamylchlorid (Bd. V, S. 482) und absolut-alkoholischem Ammoniak (RAMDOHR, *J.* **1858**, 448; POSNER, *B.* **26**, 1858; vgl. SCHMIDT, *Ar.* **243**, 78; EMDE, *Ar.* **244**, 272; E., FRANKE, *Ar.* **247**, 335). Man stellt durch Erhitzen von Phthalimidkalium mit Cinnamylchlorid auf 160° das N-Cinnamyl-phthalimid dar, führt dieses durch Behandeln mit warmer $10^0/_0$iger Kalilauge in die N-Cinnamyl-phthalamidsäure über und kocht letztere mit konz. Salzsäure (P., *B.* **26**, 1858). — Öl. Kp_{775}: 235—237°; schwer flüchtig mit Wasserdampf (P.). Zieht begierig CO_2 an (P.). Styrylaminhydrochlorid wird bei der Einw. einer wäßr. Lösung von unterchloriger Säure unter Bildung von Cinnamylchlorid zersetzt (E.). — $C_9H_{11}N + HCl$. Krystalle. F: 210° (P.), 210—212° (SCHM.), 236° (nach vorhergehender Sinterung) (E.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (P.). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystallinischer Niederschlag. F: 173°; schwer löslich in Wasser (P.). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln und Blättchen (aus Wasser). F: 189° (E.). — $C_9H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Tief ziegelrote Blättchen. F: 138° bis 139° (Zers.) (E.). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ (P.). Gelber Niederschlag (P.). F: 217° bis 218° (E.).

Methylcinnamylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und einer $33^0/_0$igen absolut-alkoholischen Methylaminlösung bei 0°, neben anderen Produkten (EMDE, *Ar.* **244**, 277; E., FRANKE, *Ar.* **247**, 340). — Die freie Base ist nicht bekannt. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Blättchen (aus Aceton oder aus absol. Alkohol + Äther). F: 151,5° (E.; E., FR.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 147°; ziemlich löslich in heißem Wasser (E.). — $C_{10}H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 166° (E.). — $C_{10}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Tief goldgelbe Blättchen. F: 103° (E.). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 212° (Zers.); ziemlich löslich in Wasser (E.).

Dimethylcinnamylamin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Dimethyldicinnamylammoniumchlorid in Wasser mit Natriumamalgam (EMDE, *B.* **42**, 2591; E., FRANKE, *Ar.* **247**, 373). Aus Cinnamylchlorid und einer $33^0/_0$igen absolut-alkoholischen Dimethylaminlösung bei 0°, neben anderen Produkten (E., FR., *Ar.* **247**, 341). — Die freie Base ist nicht bekannt. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol und Äther). F: 188° (E., FR., *Ar.* **247**, 341). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 140° (E., FR., *Ar.* **247**, 341).

Trimethylcinnamylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Cinnamylchlorid und Trimethylamin in absolut-alkoholischer Lösung (SCHMIDT, *Ar.* **243**, 75; EMDE, *Ar.* **244**, 276). Das Jodid entsteht aus Cinnamylamin in Methylalkohol und Methyljodid (E., *Ar.* **244**, 274). — Das Chlorid wird bei der Reduktion mit $5^0/_0$igem Natriumamalgam in möglichst neutraler Lösung in Trimethylamin und α-Phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 481) gespalten (E., *B.* **42**, 2591; *Ar.* **244**, 287). Das Chlorid liefert bei der Einw. einer wäßr. HOCl-Lösung Trimethyl-[γ-chlor-β-oxy-γ-phenyl-propyl]-ammoniumchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$ (Syst. No. 1855) (E., *Ar.* **244**, 291; **245**, 664). — Chlorid. Strahlig-krystallinisch; hygroskopisch (E., *Ar.* **244**, 276). — Jodid $C_{12}H_{18}N \cdot I$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). F: 178° (E., *Ar.* **244**, 274). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 159° (E., *Ar.* **244**, 277). — $2C_{12}H_{18}N \cdot Cl + 1^1/_2 HgCl_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 171° (E., *Ar.* **244**, 276). — $C_{12}H_{18}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 181° (SCHM.), 185° (E., *Ar.* **244**, 276). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (SCHM.). — $2C_{12}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln. F: 232—234° (Zers.) (E., *Ar.* **244**, 275), 209,5—211,5°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (SCHM.).

Triäthylcinnamylammoniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Triäthylamin und Cinnamylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ohne Lösungsmittel (EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 343). — Das Chlorid wird in warmer wäßr. Lösung bei der Reduktion mit $5^0/_0$igem Natriumamalgam in Triäthylamin und α-Phenyl-α-propylen gespalten (E., *B.* **42**, 2591; E., FR., *Ar.* **247**, 370). — Chlorid. Krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser (E., FR., *Ar.* **247**, 344). — $C_{15}H_{24}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 107° (E., FR., *Ar.* **247**, 344). — $2C_{15}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver (aus alkoh. Salzsäure). F: 180° (E., FR., *Ar.* **247**, 344).

Tripropylcinnamylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{31}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Cinnamylchlorid und Tripropylamin bei gewöhnlicher Temperatur ohne Lösungsmittel (EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 345). — Das Chlorid wird in wäßriger Lösung bei der Reduktion mit $5^0/_0$igem Natriumamalgam in Tripropylamin und α-Phenyl-α-propylen gespalten (E., *B.* **42**, 2591; E., FR., *Ar.* **247**, 371). — Chlorid. Krystallinisch (E., FR., *Ar.* **247**, 345). — $C_{18}H_{30}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 96° (E., FR., *Ar.* **247**, 346). — $2C_{18}H_{30}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen (aus alkoh. Salzsäure + Äther). F: 197° (E., FR., *Ar.* **247**, 345).

Dimethylphenylcinnamylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Cinnamylchlorid und Dimethylanilin (EMDE, *B.* **42**, 2593; E., FRANKE, *Ar.* **247**, 348). — Das Chlorid wird in wäßr. Lösung bei der Reduktion mit $5^0/_0$igem Natriumamalgam in Dimethylanilin und α-Phenyl-α-propylen gespalten (E., *B.* **42**, 2594; E., FR., *Ar.* **247**, 371). — Chlorid. Hellgelbe, körnig-krystallinische, äußerst hygroskopische Masse (E., FR., *Ar.* **247**, 348). — $2 C_{17}H_{20}N\cdot Cl + CdCl_2$. Rosafarbene Nadeln (aus Wasser). F: 141° (E., FR., *Ar.* **247**, 348). — $2 C_{17}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelbraune Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 177° (Zers.) (E., FR., *Ar.* **247**, 348).

Dicinnamylamin $C_{18}H_{19}N = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und absolut-alkoholischem Ammoniak, neben Mono- und Tricinnamylamin (POSNER, *B.* **26**, 1858, 1863; vgl. EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 335). — Hochsiedendes Öl. — $C_{18}H_{19}N + HCl$. Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt bei 223° (unter Bräunung); sehr wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — Pikrat $C_{18}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126°; sehr wenig löslich in Wasser (P.).

Dimethyldicinnamylammoniumhydroxyd $C_{20}H_{25}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Cinnamylchlorid und einer $33^0/_0$igen absolut-alkoholischen Dimethylaminlösung bei 0°, neben anderen Produkten (EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 341). — Das Chlorid wird in wäßr. Lösung bei der Reduktion mit $5^0/_0$igem Natriumamalgam in Dimethylcinnamylamin und α-Phenyl-α-propylen gespalten (E., *B.* **42**, 2591; E., FR., *Ar.* **247**, 373). — Chlorid. Krystalle (E., FR., *Ar.* **247**, 341). — $2 C_{20}H_{24}N\cdot Cl + CdCl_2$. Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). F: 161° (E., FR.). — $2 C_{20}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 192°; sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser (E., FR.).

Äthyldicinnamylamin $C_{20}H_{23}N = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Äthyltricinnamylammoniumchlorid in wäßr. Alkohol mit $5^0/_0$igem Natriumamalgam (EMDE, *B.* **42**, 2591; E., FRANKE, *Ar.* **247**, 374). — Öl. Kp: 110° (E., FR.). — $2 C_{20}H_{23}N + 2 HCl + PtCl_4$. Niederschlag. F: 99°; sehr wenig löslich (E., FR.).

Propyldicinnamylamin $C_{21}H_{25}N = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und Propylamin in absolut-ätherischer Lösung beim 8-tägigen Stehen (EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 344). — Die freie Base ist nicht bekannt. — $C_{21}H_{25}N + HCl$. Blättchen (aus Essigester). F: 167°. — $2 C_{21}H_{25}N + 2 HCl + PtCl_4$. F: 122°.

Phenyldicinnamylamin, Dicinnamylanilin $C_{24}H_{23}N = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamylchlorid und Anilin in absolut-ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (E., FR., *Ar.* **247**, 346). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°. — $2 C_{24}H_{23}N + 2 HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver (aus alkoh. Salzsäure). F: 173° (Zers.).

Tricinnamylamin $C_{27}H_{27}N = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_3N$. *B.* Neben Mono- und Dicinnamylamin aus Cinnamylchlorid mit alkoh. Ammoniak (POSNER, *B.* **26**, 1858, 1864; vgl. EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 335). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 89° (P.), 92° (E., FR.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Äther und heißem Alkohol (P.). — $C_{27}H_{27}N + HCl$. Krystallpulver. F: 101°; unlöslich in Äther, Ligroin und in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln (P.).

Methyltricinnamylammoniumhydroxyd $C_{28}H_{31}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_3N(CH_3)\cdot OH$. — Chlorid $C_{28}H_{30}N\cdot Cl$. Krystallpulver. F: 166° (POSNER, *B.* **26**, 1864). — Jodid $C_{28}H_{30}N\cdot I$. Sechsseitige Säulen (aus Methylalkohol). F: 129—130°. — Chloroplatinat $2 C_{28}H_{30}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 195°.

Äthyltricinnamylammoniumhydroxyd $C_{29}H_{33}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_3N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Cinnamylchlorid und Äthylamin in äther. Lösung (EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 343). — Das Chlorid wird durch $5^0/_0$iges Natriumamalgam in wäßr. Alkohol in Äthyldicinnamylamin und α-Phenyl-α-propylen gespalten (E., *B.* **42**, 2591; E., FR.). — Chlorid $C_{29}H_{32}N\cdot Cl$. Blättchen (aus Wasser). F: 188°; die heiße wäßr. Lösung reagiert alkalisch (E., FR.). — $2 C_{29}H_{32}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 184°; sehr wenig löslich (E., FR.).

Essigsäure-cinnamylamid, N-Cinnamyl-acetamid, Acetylcinnamylamin $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von salzsaurem Cinnamylamin mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflußkühler (EMDE, *Ar.* **244**, 273). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87,5°.

Benzoesäure-cinnamylamid, N-Cinnamyl-benzamid, Benzoylcinnamylamin $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamylamin, Benzoylchlorid und Natronlauge (POSNER, *B.* **26**, 1860). Aus Cinnamylamin und Benzoylchlorid (EMDE, *Ar.* **244**, 274). — Nadeln (aus absol. Alkohol), Blättchen (aus $80^0/_0$igem Alkohol). F: 94—95° (P.; E.).

Phthalsäure-mono-cinnamylamid, N-Cinnamyl-phthalamidsäure $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel Cinnamylamin. — Krystalle

(aus Benzol). F: 132°; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol (POSNER, *B.* **26**, 1857). — $AgC_{17}H_{14}O_3N$. Flockiger Niederschlag.

N-Phenyl-N'-cinnamyl-thioharnstoff $C_{16}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamylamin und Phenylsenföl in Äther (POSNER, *B.* **26**, 1860). — Krystalle (aus Essigester-Ligroin). F: 116—118°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

3. ***2-Amino-1-allyl-benzol, 2-Allyl-anilin, γ-[2-Amino-phenyl]-α-propylen*** $C_9H_{11}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2-Benzamino-1-allyl-benzol, Benzoesäure-[2-allyl-anilid] $C_{16}H_{15}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Destillation von Benzoesäure-[2-(γ-chlor-propyl)-anilid] (S. 1143) unter 10—14 mm Druck, neben Tetrahydrochinolin und Benzoylchlorid (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **37**, 4726). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°. Ziemlich schwer löslich in verd. Alkohol. — Wird von alkoh. Alkalien nur wenig angegriffen. Liefert mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 70—80° Benzoesäure-[2-(γ-chlor-propyl)-anilid], oberhalb 100° 2-[γ-Chlor-propyl]-anilin (S. 1143).

4. ***1¹-Amino-1-methyl-2-vinyl-benzol, 2-Vinyl-benzylamin*** $C_9H_{11}N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Dimethyl-[2-vinyl-benzyl]-amin $C_{11}H_{15}N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben N-Methyl-tetrahydroisochinolin bei der Destillation von Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumjodid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot N(CH_3)_2I\end{matrix}$ (Syst. No. 3062) mit Kaliumhydroxyd (FERRATINI, *G.* **22** II, 428; **23** II, 412). — Mit Brom in CS_2 entsteht ein Bromid $C_{11}H_{14}NBr + HBr$ vom Schmelzpunkt 108° (F., *G.* **23** II, 413).

Trimethyl-[2-vinyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Krystalle. Schmilzt gegen 200° unter Zersetzung (FERRATINI, *G.* **22** II, 429; **23** II, 413). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Schmilzt bei 224° unter Zersetzung (F., *G.* **23** II, 414).

5. ***1-Amino-hydrinden, Hydrindamin-(1)*** $C_9H_{11}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CH(NH_2)\end{matrix}>CH_2$.

a) Inaktives Hydrindamin-(1), dl-Hydrindamin-(1) $C_9H_{11}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CH(NH_2)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus dem Oxim des Hydrindons-(1) (Bd. VII, S. 360) durch Reduktion in alkoholischer, durch Zusatz von Essigsäure stets schwach sauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam (KÖNIG, *A.* **275**, 348; vgl. REVIS, KIPPING, *Soc.* **71**, 250). — Farbloses, schwach anilinähnlich riechendes Öl. Kp_{747}: 220,5° (Kö.). Zieht begierig CO_2 an (Kö.). — Das salzsaure Salz liefert bei vorsichtigem Erhitzen Inden (Bd. V, S. 515) (KIPPING, HALL, *Soc.* **77**, 469). — $C_9H_{11}N + HCl$. Prismen (aus verdunstendem Wasser oder Alkohol); F: 208°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Kö.). — $2C_9H_{11}N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 256—257° (Zers.) (Kö.). — Nitrat. Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Äther (R., KI.). — Oxalat $2C_9H_{11}N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). Mäßig löslich in Wasser, schwer in kaltem Methylalkohol (R., KI.). — Neutrales d-Tartrat. Platten. F: ca. 200°; in Wasser weit leichter löslich als das saure Salz; beim Kochen der wäßr. Lösung verflüchtigt sich Hydrindamin unter Bildung des sauren Salzes (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **81**, 584). — Saures d-Tartrat $C_9H_{11}N + C_4H_6O_6$. Nadeln oder Prismen mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 168—169° unter Zersetzung; $[\alpha]_D$: +13,9° (0,3955 g in 25 ccm Wasser); mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol; ließ sich durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser nicht in verschiedene Fraktionen zerlegen (KI., HU., *Soc.* **81**, 583). — Salz der Rechtsmandelsäure (Bd. X, S. 192). $[\alpha]_D$: +62,5° bis 64,1° (0,5 g in 25 ccm wäßr. Lösung), +51,7 bis 52,5° (0,5 g in 25 ccm alkoh. Lösung); ließ sich durch fraktionierte Krystallisation nicht in verschiedene Fraktionen zerlegen (KIPPING, HALL, *Soc.* **79**, 447). — Salz der inakt. Mandelsäure (Bd. X, S. 197). Prismen. Sintert bei 138° und schmilzt bei 140—141°; leicht löslich in warmem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther; zersetzt sich in wäßr. Lösung bei 90—100°; ließ sich durch fraktionierte Krystallisation nicht in verschiedene Fraktionen zerlegen (KI., HALL, *Soc.* **79**, 445). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_9H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Prismen (aus Wasser); F: 167—168° (korr.); leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol, fast unlöslich in Äther; $[\alpha]_D$: +13,5° (in Wasser, 0,6 g in 25 ccm Lösung), +25,8° (in Alkohol, 0,5 g in 25 ccm Lösung);

ließ sich durch fraktionierte Krystallisation nicht in verschiedene Fraktionen zerlegen (Ki., Hall, *Soc.* **79**, 438). — Salz der [d-Campher]·π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 317) $C_9H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Platten oder Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser oder verd. Alkohol); F: 197—198°; $[\alpha]_D$: +40,2° (in Wasser, 0,5 g lufttrocknes Salz in 25 ccm Lösung) (Kipping, *Soc.* **79**, 373). — Salz der α-Chlor-[d-campher]·π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 318) $C_9H_{11}N + C_{10}H_{15}O_4ClS$. Es existieren 2 Formen, deren Verschiedenheit wahrscheinlich auf α.α'-Isomerie (vgl. Bd. VII, S. 117) in der CHCl-Gruppe der α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure beruht (Kipping, *Soc.* **87**, 632; vgl. Lowry, Magson, *Soc.* **89**, 1043). α-Form. *B.* Neben der β-Form (s. u.) aus dl-Hydrindamin und α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure in Wasser; die α-Form ist schwerer löslich (Ki., *Soc.* **77**, 890). Prismen (aus Methylalkohol) mit $2H_2O$, das zum geringen Teil an der Luft, vollständig bei 100° entweicht; das wasserfreie Salz sintert von ca. 160° ab; F: 165—166° (korr.); schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform, Alkohol und warmem Wasser; wasserfrei schwer löslich, bei Gegenwart von etwas Wasser leicht löslich in heißem Essigester (Ki., *Soc.* **77**, 890). $[\alpha]_D$: +46,5° (in Wasser, 0,25 g lufttrocknes Salz in 25 ccm Lösung), +56,6° (in Alkohol, 1 g lufttrocknes Salz in 25 ccm Lösung), +31,3° (in Chloroform, 0,5 g lufttrocknes Salz in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **77**, 900). — β-Form. Krystallisiert aus Wasser oder verd. Methylalkohol in 2 Varietäten, die lufttrocken $^3/_4$(?) und $1^1/_4$ Mol. H_2O enthalten; schmilzt wasserfrei unscharf über 130° (Ki., *Soc.* **77**, 893). $[\alpha]_D$: +50,2° (in Wasser, 0,25 g lufttrocknes Salz, 3,7% H_2O enthaltend, in 25 ccm Lösung), +55,4° (in Alkohol, 0,5 g Salz mit 3,7% H_2O in 25 ccm Lösung), +44,1° (in Chloroform, 0,5 g Salz mit 3,7% H_2O in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **77**, 897, 901). Geht bei wiederholtem Eindampfen der wäßr. Lösung unter Zusatz geringer Mengen Hydrindamin in die α-Form über (Ki., *Soc.* **77**, 897). — Salz der α-Brom-[d-campher]·π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_9H_{11}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Existiert in 2 Formen, deren Verschiedenheit wie bei der entsprechenden Chlorverbindung (s. o.) zu deuten ist. α-Form. *B.* Neben geringen Mengen der β-Form (s. u.) aus dl-Hydrindamin und α-Brom-[d-campher]·π-sulfonsäure in Wasser (Ki., *Soc.* **77**, 872). Aus gleichen Mengen der α-Form des [d-Hydrindamin]·α-brom-[d-campher]·π-sulfonats (S. 1193) und der α-Form des [l-Hydrindamin]·α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (S. 1193) (Ki., *Soc.* **83**, 882). Krystallwasserhaltige, an der Luft verwitternde Prismen (aus Alkohol + Äther); mäßig löslich in kaltem Wasser und Essigester, ziemlich leicht in Methylalkohol, Alkohol und heißem Wasser; wird durch längeres Erwärmen auf 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 149—151° (Ki., *Soc.* **77**, 873). $[\alpha]_D^{15}$: +58,3° (in Wasser, 0,25 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung), +66,6° (in Methylalkohol, 1 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung), + 47,3° (in Chloroform, 0,5 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **77**, 884). Läßt sich durch Erhitzen mit Essigester in die α-Form des [d-Hydrindamin]-α-brom-[d-campher]·π-sulfonats (S. 1193) und die α-Form des [l-Hydrindamin]-α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (S. 1193) spalten (Ki., *Soc.* **83**, 876). — β-Form. Nicht rein erhalten; zur Zusammensetzung vgl. Ki., *Soc.* **83**, 889, 897. *B.* Als Nebenprodukt (s. o. bei der α-Form) bei der Einw. von dl-Hydrindamin auf α-Brom-[d-campher]·π-sulfonsäure in Wasser; bleibt in den Mutterlaugen der α-Form (Ki., *Soc.* **77**, 874). Krystallwasserhaltige Prismen (aus kaltem oder lauwarmem Wasser), die bei 100° wasserfrei werden; schmilzt wasserfrei bei 129—130° (Ki., *Soc.* **77**, 874). In kaltem Wasser leichter löslich als die α-Form, leicht löslich in kaltem Alkohol und Essigester (Ki., *Soc.* **77**, 874). $[\alpha]_D^{15}$: +55,2° (in Methylalkohol, 1 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung), +41,5° (in Chloroform, 0,5 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung), +48,3° (in Wasser, 0,25 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **77**, 884); $[\alpha]_D$: +51,25° (in Wasser, 0,5 g lufttrocknes Salz in 25 ccm Lösung) (Ki., Hall, *Soc.* **79**, 440). Geht durch wiederholtes Eindampfen der wäßr. Lösung fast vollständig in die α-Form über (Ki., *Soc.* **77**, 882). — Salz der „cis"-π-Camphansäure s. bei dieser, Syst. No. 2619. — Salz der ω-Oxy-„cis"-π-camphansäure s. bei dieser, Syst. No. 2624.

b) Rechtsdrehendes Hydrindamin-(1), d-Hydrindamin-(1) $C_9H_{11}N = C_6H_4<\frac{CH_2}{CH(NH_2)}>CH_2$. *B.* Die α-Form des [d-Hydrindamin]·α-brom-[d-campher]·π-sulfonats (S. 1193) wird aus der α-Form des [dl-Hydrindamin]·α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (s. o.) bei der Spaltung mit heißem Essigester als schwerst lösliches Produkt erhalten (Kipping, *Soc.* **83**, 876); zur Darstellung der Base zersetzt man das Salz mit $Ba(OH)_2$ und destilliert mit Wasserdampf (Ki., *Soc.* **83**, 880). — Die Base ist schwer löslich in Wasser und zeigt in wäßrig-alkoholischer Lösung schwache Rechtsdrehung (Ki., *Soc.* **83**, 860). — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser), sechsseitige Tafeln (aus kalter wäßr. Lösung); wird bei ca. 210° undurchsichtig. F: 233°; sehr leicht löslich in Wasser (Ki., *Soc.* **83**, 881). — Pikrat. Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser); beginnt, rasch erhitzt, bei ca. 190° sich zu bräunen, zersetzt sich bei ca. 207° vollständig; schwer löslich in kaltem Wasser (Ki., *Soc.* **83**, 881). — Salz der Phenyl-p-tolyl-phosphorsäure (Bd. VI, S. 401). Prismen (aus wäßr. Methylalkohol). F: 128—129°; löslich in Methylalkohol und heißem Essigester, schwer löslich in kaltem Äther und kaltem Wasser (Luff, Kipping, *Soc.* **95**, 2005). — Salz der Rechtsmandelsäure (Bd. X, S. 192). Tafeln oder flache Prismen (aus Wasser); sintert bei ca. 144°; F: 147—148°;

läßt man das geschmolzene Salz erstarren und erhitzt dann nochmals, so erfolgt das Schmelzen erst bei 157—158°; $[\alpha]_D$: +53,8° (in Alkohol; 0,997 g in 100 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **95**, 415). — Salz der Linksmandelsäure (Bd. X, S. 194). Prismen (aus Wasser). F: ca. 164° (bei schnellem Erhitzen); $[\alpha]_D$: —55° (in Alkohol, 0,932 g in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **95**, 414). — Salz der α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 318). Existiert in 2 isomeren Formen; über die Art der Isomerie vgl. bei [dl-Hydrindamin]-α-chlor-[d-campher]-π-sulfonat, S. 1192. α-Form. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen der β-Form bei der Einw. von d-Hydrindamin auf α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure; die α-Form ist schwerer löslich (Kipping, *Soc.* **83**, 904). Wasserhaltige sechsseitige Krystalle (aus kaltem Wasser oder wäßr. Alkohol), anscheinend wasserfreie Prismen (aus Methylalkohol mit Essigester); schmilzt wasserfrei bei 208—209°; leicht löslich in kaltem Chloroform, sehr leicht in heißem Wasser; $[\alpha]_D$: +46,0° (in Wasser, 0,5 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung), +15,5° (in Chloroform, 0,5 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung). — β-Form. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser), anscheinend wasserfreie Prismen (aus Methylalkohol mit Essigester); schmilzt wasserfrei bei 202—203°; sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser; $[\alpha]_D$: +58,8° (in Wasser, 0,4816 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung), +49,3° (in Chloroform, 0,4816 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **83**, 909). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). Existenz isomerer Formen wie bei der entsprechenden Chlorverbindung (s. o.). α-Form. *B.* s. unter Bildung von d-Hydrindamin-(1). Wasserfreie Nadeln (aus heißem Wasser), dicke Prismen (aus kaltem wäßr. Alkohol). F: 222—223°; unlöslich in heißem Essigester und Ligroin, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform, heißem Alkohol und siedendem Wasser; $[\alpha]_D$: +30,0° (in Chloroform, 0,5034 g in 25 ccm Lösung), +61,7° (in Wasser, 0,5 g in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **83**, 878). — β-Form. Noch nicht in reinem Zustand erhalten. Entsteht neben anderen Salzen bei der Spaltung der nicht rein erhaltenen β-Form des [dl-Hydrindamin]-α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (Ki., *Soc.* **83**, 891). Das reinste bisher gewonnene Produkt bildete Nadeln (aus kaltem Wasser) oder Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 207—208°; $[\alpha]_D$: +49,2° (in Wasser) (Ki., *Soc.* **83**, 894). — Chloroplatinat. Gelbe sechsseitige Blättchen; bräunt sich bei 190—200°; leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (Ki., *Soc.* **83**, 881).

c) Linksdrehendes Hydrindamin-(1), l-Hydrindamin-(1) $C_9H_{11}N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH(NH_2)}>CH_2$. *B.* Die α-Form des [l-Hydrindamin]-α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (s. u.) entsteht neben der α-Form des [d-Hydrindamin]-α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (s. o.) bei der Spaltung des [dl-Hydrindamin]-α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (S. 1192) mit heißem Essigester (Ki., *Soc.* **83**, 876); zur Darstellung der Base zersetzt man das Salz mit $Ba(OH)_2$ und destilliert mit Wasserdampf (Ki., *Soc.* **83**, 880). — Die Base ist schwer löslich in Wasser und zeigt in wäßrig-alkoholischer Lösung schwache Linksdrehung (Ki., *Soc.* **83**, 880). — Pikrat. Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser); beginnt, rasch erhitzt, bei ca. 190° sich zu bräunen, zersetzt sich bei ca. 207° vollständig; schwer löslich in kaltem Wasser (Ki., *Soc.* **83**, 881). — Salz der Rechtsmandelsäure (Bd. X, S. 192). Prismen (aus Wasser). F: ca. 164°; $[\alpha]_D$: +57° (in Alkohol, 0,844 g in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **95**, 414). — Salz der α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 318). Existiert in 2 isomeren Formen; über die Art der Isomerie vgl. bei [dl-Hydrindamin]-α-chlor-[d-campher]-π-sulfonat, S. 1192. α-Form. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen der β-Form bei der Einw. von l-Hydrindamin auf α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure (Ki., *Soc.* **83**, 910). Wasserfreie Nadeln (aus Wasser) oder kompakte Prismen (aus kaltem wäßr. Methylalkohol). In Krystallform schmilzt es bei 118°, fein gepulvert sintert es bei ca. 115°, wird wieder fest und schmilzt dann, rasch erhitzt, bei 195—196°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser; $[\alpha]_D$: +44,25° (in Wasser, 0,5 g in 25 ccm Lösung), +45,7° (in Chloroform, 0,5 g in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **83**, 910, 912). — β-Form. Wasserfreie Nädelchen (aus Wasser), Prismen (aus Methylalkohol); in Krystallform schmilzt es bei 145—146°, fein gepulvert bei 130—133°, erstarrt manchmal wieder und schmilzt dann ein zweites Mal bei ca. 232°; leicht löslich in Chloroform und Methylalkohol, in heißem Wasser anscheinend etwas schwerer löslich als die α-Form; $[\alpha]_D$: +57,5° (in Wasser, 0,5 g in 25 ccm Lösung), +60,5° (in Chloroform, 0,5 g in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **83**, 913). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). Existenz isomerer Formen wie bei der entsprechenden Chlorverbindung (s. o.). α-Form. *B.* s. unter Bildung von l-Hydrindamin-(1). Wasserfreie Nadeln (aus Wasser), dicke Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, fein gepulvert, fast völlig bei 122—123°, wird gewöhnlich wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 185°; Krystalle mittlerer Größe schmelzen bei ca. 130°, größere Krystalle höher; praktisch unlöslich in siedendem Essigester; $[\alpha]_D$: +60,7° (in Wasser, 0,5 g in 25 ccm Lösung), +60,7° (in Chloroform, 0,5 g in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **83**, 879). — β-Form. *B.* Neben anderen Salzen durch Spaltung der nicht ganz rein erhaltenen β-Form des [dl-Hydrindamin]-α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (S. 1192) mit heißem Essigester (Ki.,

Soc. **83**, 891). Nadeln oder Prismen (aus warmem Wasser), halbdurchsichtige Prismen (aus wäßr. Methylalkohol); schmilzt fein gepulvert bei ca. 122°, manchmal erst bei ca. 233°, in Krystallform um 130°, erstarrt meistens wieder und schmilzt dann bei ca. 233° (geringe Zersetzung); $[\alpha]_D$: +39,4° (in Wasser, 0,5 g in 25 ccm Lösung), +36,7° (in Chloroform, 0,5 g in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **83**, 898). — Chloroplatinat. Gelbe sechsseitige Blättchen; bräunt sich bei 190—200°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (Ki., *Soc.* **83**, 881).

Trimethyl-[hydrindyl-(1)]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ >CH_2\\ CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH\end{matrix}$.

a) Inaktives Trimethyl-[hydrindyl-(1)]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ >CH_2\\ CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5 g dl-Hydrindamin und 16 g Methyljodid in Äther (Kipping, Hall, *Soc.* **77**, 469) oder durch Erwärmen von salzsaurem dl-Hydrindamin mit CH_3I und überschüssigem Kaliumhydroxyd in Alkohol (Kipping, *Soc.* **81**, 276). — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Sechsseitige Prismen (aus $CH_3\cdot OH$), Nadeln (aus warmem Methylalkohol mit Äther), die beim Stehen in der Mutterlauge in dicke Prismen übergehen; F: ca. 198° (Zers.); praktisch unlöslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in kaltem, sehr leicht in warmem Methylalkohol (Ki., H.). Spaltet sich beim Erhitzen in Trimethylammoniumjodid und Inden (Bd. V, S. 515) (Ki., H.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: ca. 188° (Zers.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser (Ki., *Soc.* **81**, 279). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{22}H_{32}O_4NBrS$. *B.* Durch ca. ½-stdg. Erhitzen des Jodids mit dem Silbersalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in wäßr. Alkohol (Ki., *Soc.* **81**, 276). Krystallinische Masse; schmilzt zwischen ca. 155—165°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in kaltem Essigester; $[\alpha]_D$: +55° (in Wasser, 0,25 g in 25 ccm Lösung); läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform + Essigester in die Salze der aktiven Basen spalten.

b) Aktives, einem rechtsdrehenden Jodid entsprechendes Trimethyl-[hydrindyl-(1)]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ >CH_2\\ CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat (s. u.) wird aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des inakt. Trimethyl-hydrindyl-ammoniumhydroxyds (s. o.) durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform + Essigester erhalten (Kipping, *Soc.* **81**, 277); aus der Mutterlauge läßt sich nach Umsetzung mit KI das Jodid der enantiostereoisomeren Base (s. u. sub c) abscheiden (Ki., *Soc.* **81**, 279). — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. *B.* Aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat und KI in wäßr. Lösung. Nadeln (aus Wasser); praktisch unlöslich in Äther und Essigester, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform; $[\alpha]_D$: +21,6° (in Wasser, 0,5333 g in 25 ccm Lösung); zersetzt sich bei 190—191° unter Bildung von Inden und Trimethylammoniumjodid (Ki., *Soc.* **81**, 278). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: ca. 167° (Ki., *Soc.* **81**, 278). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. *B.* s. o. Nadeln oder Prismen (aus Chloroform-Essigester bei langsamem Verdampfen). F: 199—200° (geringe Zersetzung); sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, praktisch unlöslich in Äther und Essigester; $[\alpha]_D$: +69,5° (in Wasser, 0,5088 g in 25 ccm Lösung) (Ki., *Soc.* **81**, 277).

c) Aktives, einem linksdrehenden Jodid entsprechendes Trimethyl-[hydrindyl-(1)]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ >CH_2\\ CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH\end{matrix}$. *B.* des Jodids s. unter b. — Jodid. Farnkrautähnliche Masse (aus Wasser); in wäßr. Lösung linksdrehend (Kipping, *Soc.* **81**, 279).

N-Benzyl-hydrindamin-(1) $C_{16}H_{17}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ >CH_2\\ CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Inakt. Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzylchlorid und dl-Hydrindamin-(1) in äther. Lösung; es liefert mit Alkali die freie Base (Kipping, Hall, *Soc.* **79**, 434). — Öl. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. — $C_{16}H_{17}N + HCl$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 180—181° (korr.); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (Ki., H.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). Sintert, langsam erhitzt, bei 159—160°, F: 162—163° (Ki., H.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). Existiert in 2 isomeren Formen; über die Art der Isomerie vgl. beim α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonat des dl-Hydrindamins-(1) S. 1192. α-Form $C_{16}H_{17}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Blättchen (aus Wasser); F: 210—211° (korr.); fast unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Essigester und kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und kaltem Chloroform;

$[\alpha]_D$: $+50^0$ (in Alkohol, 0,25 g in 25 ccm Lösung), $+$ 41,6° (in Chloroform, 0,2 g in 25 ccm Lösung); bei der Zersetzung mit Kalilauge entsteht wieder inakt. N-Benzyl-hydrindamin-(1) (K., H.). — β-Form $C_{16}H_{17}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen. F: 192—194° (korr.); löslicher als die α-Form; $[\alpha]_D$: $+51{,}5^0$ (in Alkohol, 0,25 g in 25 ccm Lösung), $+45{,}8^0$ (in Chloroform, 0,2 g in 25 ccm Lösung); bei der Zersetzung mit $Ba(OH)_2$ entsteht wieder inakt. N-Benzyl-hydrindamin-(1) (Kı., H.).

N-Benzal-hydrindamin-(1) $C_{16}H_{15}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH\cdot N:CH\cdot C_6H_5}\rangle CH_2$. Inakt. Form. *B.* Aus dl-Hydrindamin-(1) und Benzaldehyd in Äther bei 6-stdg. Stehen (Revis, Kipping, *Soc.* 71, 251). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 74—75°.

N-Benzoyl-hydrindamin-(1) $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5}\rangle CH_2$. Inakt. Form. *B.* Aus dl-Hydrindamin-(1) oder dessen Hydrochlorid mit $10^0/_0$iger Kalilauge und Benzoylchlorid (R., K., *Soc.* 71, 251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°. Fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Äther und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und grüner Fluorescenz.

N-[Phenylchloracetyl]-hydrindamin-(1) $C_{17}H_{16}ONCl = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl\cdot C_6H_5}\rangle CH_2$. [*B.* Entsteht in 2 vermutlich diastereoisomeren Formen bei der Einw. von inakt. Phenylchloracetylchlorid (Bd. IX, S. 450) auf dl-Hydrindamin-(1); man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (Kipping, Hall, *Soc.* 79, 445).

a) Hochschmelzende Form, α-Form. Platten (aus Alkohol). F: 149—150°. Praktisch unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in kaltem Chloroform und Eisessig.

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. Prismen (aus Alkohol). F: 123—124°. Leichter löslich als die α-Form.

Methylbenzylessigsäure-[hydrindyl-(1)-amid] $C_{19}H_{21}ON = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5}\rangle CH_2$. Existiert in 2 vermutlich diastereoisomeren, optisch inaktiven Formen und einer aktiven Form, von der nicht festgestellt ist, zu welcher der beiden inaktiven Formen sie sterisch gehört.

a) Inaktive Form vom Schmelzpunkt 119,5°. *B.* Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form aus dl-Hydrindamin-(1) und inakt. Methyl-benzyl-acetylchlorid (Bd. IX, S. 542) in Äther; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol, Äther usw. (Kipping, Salway, *Soc.* 85, 444). — Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 119,5°. In kaltem Äther schwerer löslich als die niedrigschmelzende Form.

b) Inaktive Form vom Schmelzpunkt 110—111°. Prismen. F: 110—111°; läßt man die teilweise geschmolzene Substanz abkühlen, so erstarrt sie sofort und schmilzt dann bei ca. 126°; leicht löslich in kaltem Methylalkohol, mäßig in Äther, sehr wenig in Petroläther (Kı., Sa., *Soc.* 85, 444).

c) Aktive Form. *B.* Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden Methyl-benzyl-essigsäure (Bd. IX, S. 542) und d-Hydrindamin-(1) oder dl-Hydrindamin-(1); in letzterem Fall geschieht die Trennung von beigemengten Isomeren durch Krystallisation aus Methylalkohol (Kı., S., *Soc.* 85, 449, 453). — Nadeln (aus Benzol). F: 148—149°, leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Aceton, mäßig in Äther, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: $-15{,}5^0$ (in Methylalkohol 0,858 g in 20 ccm Lösung), $+6{,}1^0$ (in Chloroform, 1,2482 g in 20 ccm Lösung).

Phosphorsäure-phenylester-p-tolylester-[hydrindyl-(1)-amid] $C_{22}H_{22}O_3NP = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3}\rangle CH_2$. Die Verbindung enthält ein asymm. Kohlenstoffatom und ein asymm. Phosphoratom; von den dadurch möglich gewordenen Isomeren sind dargestellt 2 inaktive Formen und 2 aktive, sterisch dem d-Hydrindamin entsprechende Formen, über deren sterische Beziehungen zu den inaktiven Formen nichts bekannt ist.

a) Hochschmelzende inakt. Form, inakt. α-Form. *B.* Neben der niedrigschmelzenden inakt. Form bei der Einw. von Phosphorsäure-phenylester-p-tolylester-chlorid (Bd. VI, S. 401) auf 2 Mol.-Gew. dl-Hydrindamin-(1) in Äther; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol (Luff, Kipping, *Soc.* 95, 2006). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 98—100°, nach dem Wiedererstarren Schmelzpunkt 104—105°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Essigester, schwer in siedendem Äther, sehr wenig in siedendem Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser.

b) **Niedrigschmelzende inakt. Form, inakt. β-Form.** *B.* s. unter a. — Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 85—87°. In Methylalkohol leichter löslich als die hochschmelzende Form (L., Ki.).

c) **Hochschmelzende aktive Form, aktive α-Form, sterisch dem d-Hydrindamin-(1) entsprechend.** *B.* Neben der niedrigschmelzenden akt. Form aus d-Hydrindamin-(1) und Phosphorsäure-phenylester-p-tolylester-chlorid in Äther (L., K.). — Krystalle (aus wäßr. Methylalkohol). F: 127°. $[\alpha]_D$: —17,4° (in Methylalkohol, 0,3744 g in 20 ccm Lösung).

d) **Niedrigschmelzende aktive Form, aktive β-Form, sterisch dem d-Hydrindamin-(1) entsprechend.** *B.* s. unter c. — Krystalle (aus wäßr. Methylalkohol). F: 82—86°; in wäßr. Methylalkohol leichter löslich als die hochschmelzende Form; $[\alpha]_D$: —21,2° (in Methylalkohol, 0,423 g in 20 ccm Lösung) (L., K.).

6. ***2-Amino-hydrinden, Hydrindamin-(2)*** $C_9H_{11}N = C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}{>}CH\cdot NH_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Einw. von überschüssigem Natriumamalgam auf das Oxim des Hydrindons-(2) (Bd. VII, S. 363) in Eisessig (Wislicenus, Benedikt, *A.* **275**, 355). — **Hydrochlorid.** Weiß, zerfließlich. — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch.

3. Amine $C_{10}H_{13}N$.

1. ***4-Amino-1-butenyl-benzol, 4-Butenyl-anilin, α-[4-Amino-phenyl]-α-butylen*** $C_{10}H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-butenyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-butenyl-anilin $C_{12}H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des Propyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinols (Syst. No. 1855) unter 14 mm Druck (Sachs, Weigert, *B.* **40**, 4363). — Weiße, knoblauchähnlich riechende Masse. F: 25°. Kp: 275°; Kp_{10}: 149—150°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Verharzt beim Stehen. — **Pikrat** $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 114,5°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol) mit 1 Mol. Krystallalkohol, der bei 100° entweicht. Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 140°.

Trimethyl-[4-butenyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{13}H_{20}NI = CH_3\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot I$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-4-butenyl-anilin und CH_3I in Äther (S., W., *B.* **40**, 4364). — Blättchen (aus Wasser). F: 212°.

2. ***1³-Amino-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol, γ-Amino-α-phenyl-α-butylen, [Methyl-styryl-carbin]-amin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzalacetoxim (Bd. VII, S. 366) mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig (Harries, de Osa, *B.* **36**, 3002). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{12}: 119° (H., de O.). — Das salzsaure Salz gibt bei der Oxydation mit Ozon in wäßr. Lösung Benzaldehyd und α-Amino-propionaldehyd (Bd. IV, S. 312) (Harries, Reichard, *B.* **37**, 615). — **Oxalat.** Krystalle (aus Wasser). F: 120—122° (H., de O.).

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Base nach Schotten-Baumann (Harries, de Osa, *B.* **36**, 3002). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 136—137°. — Addiert in Chloroform Brom; das Reaktionsprodukt schmilzt, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 169—170° unter Bräunung.

3. ***4-Amino-1-[1²-metho-propen-(1¹)-yl]-benzol, 4-[β.β-Dimethyl-vinyl]-anilin, β-Methyl-α-[4-amino-phenyl]-α-propylen*** $C_{10}H_{13}N = (CH_3)_2C{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

N.N-Dimethyl-4-[β.β-dimethyl-vinyl]-anilin, β-Methyl-α-[4-dimethylamino-phenyl]-α-propylen $C_{12}H_{17}N = (CH_3)_2C{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des Isopropyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinols (Syst. No. 1855) unter vermindertem Druck (Sachs, Weigert, *B.* **40**, 4366). — Krystalle (aus Ligroin). F: 37°. Kp_{11}: 134—135°. — **Pikrat** $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Stäbchen (aus Methylalkohol). F: 140°.

4. ***1³-Amino-[1²-metho-propen-(1¹)-yl]-benzol, γ-Amino-β-methyl-α-phenyl-α-propylen, β-Methyl-γ-phenyl-allylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Nitro-β-methyl-α-phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 489) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Konowalow, Manewski, Ж. **36**, 226; *C.* **1904** I, 1496). — Kp: 230°. — Gibt ein gut krystallisierendes Chloroplatinat.

5. ***1²-[Aminomethyl]-1-allyl-benzol, γ-Amino-β-benzyl-α-propylen, β-Benzyl-allylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C({:}CH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IX, S. 811.

6. ***5-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1), ar. Tetrahydro-α-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von 15 g α-Naphthylamin in 160 bis 170 g kochendem Amylalkohol mit 12 g Natrium (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* **21**, 1789). — Zähes, schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{712}: 275° (BA., A., *B.* **21**, 1790); Kp_{250}: 233—235° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1213). D^{10}: 1,0625 (*BA.*, A., *B.* **21**, 1790); D_4^4: 1,0746; D_{15}^{15}: 1,0668; D_{25}^{25}: 1,0616 (P., *Soc.* **69**, 1213); $D_4^{23,1}$: 1,0542 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr viel schwerer in Wasser, unlöslich in Natronlauge (BA., A., *B.* **21**, 1790). $n_\alpha^{23,1}$: 1,58385; $n_D^{23,1}$: 1,58964; $n_\gamma^{23,1}$: 1,61805 (BR.). Magnetische Drehung: P., *Soc.* **69**, 1245. Schwache Base (BA., A., *B.* **21**, 1791). — Reduziert Gold- und Platinsalze schon in der Kälte, alkoh. Silberlösung beim Erwärmen; FEHLINGsche Lösung bleibt selbst beim Kochen unverändert (BA., A., *B.* **21**, 1791). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Adipinsäure und Oxalsäure (*BA.*, A., *B.* **21**, 1895). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 755). Durch Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit SO_2 und Kupferpulver erhält man 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfinsäure-(5) (Bd. XI, S. 15) (Mo., MI., W.). Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung führt zu 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 578) (BA., A., *B.* **21**, 1893). Geschwindigkeit der Acetylierung durch Eisessig bei 210° im geschlossenen Rohr: CYBULSKY, Ж. **35**, 219; *C.* **1903** II, 43. Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Aminoazoverbindungen (Mo., MI., W.; Mo., RICHARDS, *C.* **1905** II, 331). — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Tafeln oder Blättchen. Tetragonal (GROTH, *B.* **21**, 1791). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol, aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure fällbar (BA., A., *B.* **21**, 1791). — **Nitrat.** Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (BA., A., *B.* **21**, 1792). — $2C_{10}H_{13}N + H_2SO_4$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser) mit $^1/_2$ H_2O, das über Schwefelsäure entweicht; in Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz (BA., A., *B.* **21**, 1791). — **Oxalat** $2C_{10}H_{13}N + C_2H_2O_4$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, wird durch heißes Wasser zersetzt (BA., A., *B.* **21**, 1792). — **Pikrat** $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Blaßgelbe Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (BA., A., *B.* **21**, 1792). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + HgCl_2$. Blättchen. F: 217,5—219° (BEHREND, BROUWER, *A.* **365**, 52). — $C_{10}H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Tafeln (aus Wasser) (BA., A., *B.* **21**, 1792). F: 179—180° (BEHREND, BROUWER, *A.* **365**, 52). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (BA., A., *B.* **21**, 1792). — $C_{10}H_{13}N + HCl + 2HgCl_2$. Prismatische Nadeln. Schwärzt sich bei 187°, F: 192,5—193,5°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (BEH., BROU., *A.* **365**, 52).

Dimethyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion einer siedenden Lösung von Dimethyl-α-naphthylamin in Amylalkohol mit Natrium (*BAMBERGER*, HELWIG, *B.* **22**, 1315). — Laugenartig riechendes Öl. Kp_{721}: 261° bis 262°. — Reduziert Silbersalze. Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Adipinsäure oxydiert. Liefert ein Nitrosoderivat. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe, krystallinische Flocken. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Trimethyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthyl]-ammoniumjodid $C_{13}H_{20}NI = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus Dimethyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] und CH_3I bei 90—100° im geschlossenen Rohr (BAMBERGER, HELWIG, *B.* **22**, 1316). — Prismen (aus Wasser). F: 164,5°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Äthyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion einer siedenden Lösung von Äthyl-α-naphthylamin in Amylalkohol mit Natrium (*BAMBERGER*, HELWIG, *B.* **22**, 1312). — Zähes Öl. Kp_{717}: 286—287° (korr.). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln. — Reduziert Silberlösungen. Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Adipinsäure und Oxalsäure oxydiert. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 80—90° ab. F: 118°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 6 g salzsaurem ar. Tetrahydro-α-naphthylamin mit 3 g Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* **21**, 1793). — Nadeln. F: 158°; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (B., A.). — Liefert mit *B*rom in Chloroform zunächst ein orangegelbes, krystallinisches, in trockner Atmosphäre ziemlich beständiges Perbromid; dasselbe verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erwärmen seiner Lösung in Chloroform oder Eisessig rasch in N-Acetyl-4-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 744).

N-Phenyl-N'-[ar.-tetrahydro-α-naphthyl]-harnstoff $C_{17}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ar. Tetrahydro-α-naphthylamin und Phenylisocyanat (BAMBERGER,

ALTHAUSSE, *B.* 21, 1794). — Nadeln (aus Benzol). F: 193°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

N-Phenyl-N'-[ar.-tetrahydro-α-naphthyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ar. Tetrahydro-α-naphthylamin und Phenylsenföl (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1794). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°.

N.N'-Di-[ar.-tetrahydro-α-naphthyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{24}N_2S = (C_{10}H_{11}\cdot NH)_2CS$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 6 g ar. Tetrahydro-α-naphthylamin mit 3,4 g CS_2 in Alkohol (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1795). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther.

N-Nitroso-N-äthyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin], **Äthyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthyl]-nitrosamin** $C_{12}H_{16}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Äthyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] in wäßr. Salzsäure mit $NaNO_2$ (BAMBERGER, HELWIG, *B.* 22, 1313). — Gelbes Öl. Die Lösung in alkoh. Salzsäure liefert beim Stehen das Hydrochlorid des 4-Nitroso-N-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamins-(1) (Bd. VII, S. 687).

8-Brom-5-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), **4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)** $C_{10}H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen seines Acetylderivats (s. u.) mit alkoh. Salzsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* 85, 745). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 42°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird durch Diazotieren und nachfolgendes Behandeln mit alkal. Zinnchlorürlösung in α-Bromtetrahydronaphthalin (Bd. V, S. 494) verwandelt. Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Diazoaminoverbindungen. — Hydrochlorid. Farblose Platten.

[Formel: H_2C—CH_2, H_2C—CH_2 an Benzolring mit NH_2 und Br]

Formylderivat $C_{11}H_{12}ONBr = C_{10}H_{10}Br\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus der Base mit Ameisensäure (D: 1,2) (Mo., Mi., W., *Soc.* 85, 745). — Platten (aus Benzol oder Alkohol). F: 164,5°.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}ONBr = C_{10}H_{10}Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht unter intermediärer Bildung eines Perbromids durch Einw. von Brom auf Acetyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] in Chloroform oder Eisessig (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1895; MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* 85, 744). — Prismen (aus Chloroform), Nadeln (aus Benzol oder Essigester). F: 181° (*B.*, A.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol (*B.*, A.). — Wird durch Brom in Chloroform in ein Perbromid umgewandelt (Mo., Mi., W.).

Propionylderivat $C_{13}H_{16}ONBr = C_{10}H_{10}Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Base mit Propionsäure + Propionsäureanhydrid (Mo., Mi., W., *Soc.* 85, 746). — Nadeln (aus Chloroform). F: 185—186°.

Benzoylderivat $C_{17}H_{16}ONBr = C_{10}H_{10}Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Base und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (Mo., Mi., W., *Soc.* 85, 746). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°.

N-Äthyl-4-nitroso-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{16}ON_2$ (Formel I) ist

[Formel I: H_2C—CH_2, H_2C—CH_2 an Benzolring mit $NH\cdot C_2H_5$ und NO; Formel II: H_2C—CH_2, H_2C—CH_2 an chinoidem Ring mit $N\cdot C_2H_5$ und $N\cdot OH$]

desmotrop mit ar. Tetrahydro-α-naphthochinon-äthylimid-oxim (Formel II), Bd. VII, S. 687.

7. ***6-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(2), ar. Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge neben ac. Tetrahydro-β-naphthylamin (S. 1200), wenn man 15 g β-Naphthylamin in siedendem Amylalkohol mit 20 g Natrium reduziert (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 23, 882). — Schwach anilinartig riechende Nadeln (aus Ligroin). F: 38°; Kp_{718}: 275—277° (korr.); leicht löslich in organischen Mitteln (B., K.). — $KMnO_4$ oxydiert zu Adipinsäure (B., K.). Reagiert mit Formaldehyd unter Bildung von trimerem (Syst. No. 3796) und einem weiteren polymeren (s. S. 1199) Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamin (SMITH, *Soc.* 85, 733). Verbindet sich mit Diazoverbindungen zu Diazoaminoverbindungen (S., *Soc.* 81, 900).

[Formel: H_2C—CH_2, H_2C—CH_2 an Benzolring mit NH_2]

Methyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{11}H_{15}N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden polymeren Formen (s. S. 1199 und Syst. No. 3796) des Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamins durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol (SMITH, *Soc.* 85, 735). — Öl. Kp_{210}: 267,5°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{15}N + HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Dimethyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt (neben Dimethyl-[ac.-tetrahydro-β-naphthylamin]) bei der Reduktion von Dimethyl-β-naphthylamin oder Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumjodid mit Natrium in siedendem Amylalkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1306). — Zähes Öl. Kp_{718}: 287°; Kp_{23}: 168°. — Reduziert Gold- und Silbersalze. Wird von $KMnO_4$ zu Adipinsäure oxydiert. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — Quecksilberchlorid-doppelsalz. Nadeln, die bei 127,5° zu einer rotvioletten Flüssigkeit schmelzen.

Äthyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Äthyl-[ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] bei der Reduktion von Äthyl-β-naphthylamin mit Natrium und siedendem Amylalkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1304). — Zähes, schwach aromatisch riechendes Öl. Kp: 291—293°. Leicht löslich in organischen Mitteln, sehr wenig löslich in Wasser. — Reduziert beim Kochen ammoniakalische Silberlösung. Wird von $KMnO_4$ zu Adipinsäure oxydiert. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 173,5°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Eigelbe Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Diäthyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{14}H_{21}N = C_{10}H_{11} \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben sehr wenig Diäthyl-[ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] aus Diäthyl-β-naphthylamin mit Natrium und siedendem Amylalkohol (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **22**, 1762). — Öl. Kp_{16}: 167°; Kp_{709}: 298°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln. — Wird von $KMnO_4$ zu Adipinsäure oxydiert.

Trimeres Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamin $C_{33}H_{39}N_3 =$ $C_{10}H_{11} \cdot N{<}{}^{CH_2 \cdot N(C_{10}H_{11})}_{CH_2 \cdot N(C_{10}H_{11})}{>}CH_2$ s. Syst. No. 3796.

Polymeres Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamin $[C_{11}H_{13}N]_x$. *B.* Aus ar. Tetrahydro-β-naphthylamin und Formaldehyd in Alkohol, neben der trimeren Form (SMITH, *Soc.* **85**, 733). Aus trimerem Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamin durch Eindampfen in siedender alkoh. Lösung (S., *Soc.* **85**, 735). — Weißes, amorphes Pulver. Färbt sich bei 156° dunkel; F: 164°. Fast unlöslich in Petroläther, Benzol, löslich in heißem Alkohol. Wird durch Behandeln mit siedendem Benzol fast quantitativ in die trimere Form verwandelt.

Acetyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des Methyl-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-ketons (Bd. VII, S. 377) durch Umlagerung nach BECKMANN (SCHARWIN, *B.* **35**, 2513). — Nadeln. F: 107°; sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin (SCH.). — Wird durch 1-stdg. Kochen mit 45%iger Schwefelsäure gespalten (SCH.). Gibt mit Brom in warmem Eisessig N-Acetyl-1-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(2) (s. u.) und wenig N-Acetyl-4-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(2) (S. 1200) (SMITH, *Soc.* **85**, 730).

Benzoyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem hochschmelzenden Oxim des Phenyl-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-ketons (Bd. VII, S. 494) durch Umlagerung nach BECKMANN (SCHARWIN, *B.* **35**, 2514). — Nadeln. F: 166—167°.

[d-Weinsäure]-bis-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamid] $C_{24}H_{28}O_4N_2 = [C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)—]_2$. *B.* Aus ar. Tetrahydro-β-naphthylamin durch Erhitzen mit d-Weinsäure oder Dimethyl-d-tartrat auf 130—140° (FRANKLAND, ORMEROD, *Soc.* **83**, 1344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, löslich in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +205,9° (in Pyridin, p = 4,427).

N-Nitroso-N-methyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin], Methyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthyl]-nitrosamin $C_{11}H_{14}ON_2 = C_{10}H_{11} \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Methyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] in wäßr. Salzsäure mit $NaNO_2$ (SMITH, *Soc.* **85**, 736). — Gelbes Öl.

5-Brom-6-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrolyse seines Acetylderivats (s. u.) mittels alkoh. Salzsäure (SMITH, *Soc.* **85**, 730). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52,5°. Mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Essigester, ziemlich löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird durch alkal. $KMnO_4$ zu Adipinsäure oxydiert. Durch Diazotieren und Behandeln der Diazoniumverbindung mit alkal. Zinnchlorürlösung erhält man α-Brom-tetrahydronaphthalin (Bd. V, S. 494). — Hydrochlorid. Nadeln. Mäßig löslich in heißem Wasser.

(Formel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, Br, NH_2)

Acetylderivat $C_{12}H_{14}ONBr = C_{10}H_{10}Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen der isomeren 4-Bromverbindung bei der Einw. von Brom auf Acetyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] in warmem Eisessig (SMITH, *Soc.* **85**, 730). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125,5°. Schwer löslich in Petroläther, kaltem Alkohol, ziemlich in Essigester, heißem Alkohol.

8-Brom-6-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrolyse seines Acetylderivats (s. u.) mittels alkoh. Salzsäure (SMITH, *Soc.* **85**, 731). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, mäßig in Petroläther und heißem Wasser. — Wird durch alkal. $KMnO_4$ zu Adipinsäure oxydiert. Läßt sich durch Diazotieren und nachfolgendes Behandeln mit alkal. Zinnchlorürlösung in α-Brom-tetrahydronaphthalin (Bd. V, S. 494) überführen. — **Hydrochlorid.** Prismatische Nadeln.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}ONBr = C_{10}H_{10}Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben N-Acetyl-1-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(2) (S. 1199) bei der Einw. von Brom auf Acetyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] in warmem Eisessig (SMITH, *Soc.* **85**, 730). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, ziemlich in Petroläther.

8. ***1-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylamin-(1), ac. Tetrahydro-α-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Oxim des α-Keto-tetrahydronaphthalins (Bd. VII, S. 370) in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam (KIPPING, HILL, *Soc.* **75**, 152). Beim Zutröpfeln einer 10%igen Kupfersulfatlösung in eine erwärmte Lösung von 1 Tl. 1-Amino-5-hydrazino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in 15—20 Tln. Wasser, bis die Lösung dauernd blau gefärbt bleibt (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* **22**, 964). — Zähflüssiges, ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{714}: 246,5° (BAMB., BAMM.). Mäßig leicht löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in organischen Mitteln; stark basisch (BAMB., BAMM.). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$-Lösung entstehen Hydrozimtsäure-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 872) und Phthalsäure (BAMB., BAMM.). — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BAMB., BAMM.). — $C_{10}H_{13}N + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 138—139°; äußerst löslich in Wasser; wird durch siedendes Wasser nicht zersetzt (BAMB., BAMM.). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen mit 2 Mol. H_2O (BAMB., BAMM.). Schmilzt wasserhaltig bei 140° (K., H.), wasserfrei bei 190° (Zers.) (BAMB., BAMM.), rasch erhitzt bei 197° (Zers.) (K., H.). Leicht löslich in heißem Wasser und kaltem Methylalkohol (K., H.).

Acetylderivat $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Base und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* **22**, 966). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148—149°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser.

9. ***2-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylamin-(2), ac. Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.

a) ***dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot NH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von β-Naphthylamin mit Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht vorwiegend ac. Tetrahydro-β-naphthylamin neben wenig ar. Tetrahydro-β-naphthylamin (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **21**, 850; BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **23**, 876). — *Darst.* Eine kochende Lösung von 15 g β-Naphthylamin in 170—180 g wasserfreiem Amylalkohol wird zu 20 g Natrium gefügt und gekocht, bis alles Natrium gelöst ist; die heiße Lösung gießt man in Wasser, hebt die obere Schicht ab, säuert sie mit HCl an und verdunstet zur Krystallisation; die ausgeschiedenen Krystalle saugt man ab, wäscht sie mit Äther, löst sie in wenig heißem Wasser, übersättigt mit Natron, schüttelt mit Ligroin aus und leitet in die Ligroinlösung unter Abkühlen $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. feuchte Kohlensäure ein, wodurch fast ausschließlich das Carbonat des ac. Tetrahydro-β-naphthylamins gefällt wird; das rohe Carbonat löst man in 5—8%iger Essigsäure, wobei das ar. Tetrahydro-β-naphthylamin als Öl zurückbleibt (BAM., KI.). — Flüssigkeit von intensiv ammoniakalischem, an Piperidin erinnerndem Geruch. Siedet bei 710 mm Druck unter geringer Zersetzung bei 249,5° (korr.); Kp_{35}: 162° (BAM., M., *B.* **21**, 853); Kp_{250}: 210° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1213). D^{16}: 1,031 (BAM., M., *B.* **21**, 852); D_4^4: 1,0421; D_{15}^{15}: 1,0344; D_{25}^{25}: 1,0288 (P., *Soc.* **69**, 1213); $D_4^{22,2}$: 1,0295 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (BAM., M., *B.* **21**, 853). $n_\alpha^{22,2}$: 1,55570; $n_D^{22,2}$: 1,56039; $n_\gamma^{22,2}$: 1,58354 (BR.). Magnetische Drehung: P., *Soc.* **69**, 1245. Reagiert stark alkalisch; zieht begierig CO_2 an (BAM., M., *B.* **21**, 853). Läßt sich durch Kombination mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) in 2 enantiostereoisomere Formen zerlegen (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 74). — ac. Tetrahydro-β-naphthylamin zersetzt sich bei mehrtägigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf ca. 350° zum Teil unter Bildung von Naphthalin, Ammoniak und Wasserstoff (BAM., M., *B.* **21**, 1115).

Reduziert weder Goldsalze noch FEHLINGsche Lösung (BAM., M., *B.* **21**, 853). $KMnO_4$ oxydiert in alkal. Lösung zu Hydrozimtsäure-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 872) (BAM., M., *B.* **21**, 1119). Chromsäuregemisch erzeugt α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724), α-Naphthol und Phthalsäure (BAM., KI., *B.* **23**, 880). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure erhält man Naphthalin, Phthalsäure und andere Produkte (BAM., KI., *B.* **23**, 881). Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von $NaHCO_3$ entsteht das Oxim des β-Keto-tetrahydronaphthalins (Bd. VII, S. 370) (BAM., SELIGMANN, *B.* **36**, 709). Bei mehrtägigem Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure im Druckrohr auf 150—160° erfolgt Spaltung in Naphthalin, NH_3 und Wasserstoff (BAM., M., *B.* **21**, 1115). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit entsteht unter Stickstoffentwicklung Naphthalin (BAM., M., *B.* **21**, 1116). Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Amylnitrit führt zur Bildung von Δ^2-Dihydronaphthalin (Bd. V, S. 518) und Stickstoff (BAM., M., *B.* **21**, 1117). Geschwindigkeit der Acetylierung durch Eisessig: CYBULSKY, Ж. **35**, 219; *C.* **1903** II, 43. — ac. Tetrahydro-β-naphthylamin, ins Auge getröpfelt, erweitert die Pupille sehr stark (FILEHNE, *B.* **21**, 1124). Über die sonstige physiologische Wirkung vgl. STERN, *Virchows Arch. f. Anat. u. Phys.* **115**, 14; JONESCU, *A. Pth.* **60**, 345.

$C_{10}H_{13}N + HCl$ (BAM., M., *B.* **21**, 855). Tafeln (aus Wasser). Tetragonal (GROTH, *B.* **21**, 855). F: 237° (BAM., M.), 242—243° (NOYES, BALLARD, B. **27**, 1450; *Am.* **16**, 455; POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 75). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol (BAM., M.). — $2C_{10}H_{13}N + H_2SO_4$. Prismen (BAM., M., B. **21**, 855). — $2C_{10}H_{13}N + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser), die sich am Licht rasch braun färben; schwer löslich in kaltem Wasser (BAM., M., *B.* **21**, 855). — $C_{10}H_{13}N + HNO_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid und $NaNO_2$ in konzentrierter wäßriger Lösung (NOYES, BALLARD, *B.* **27**, 1450; *Am.* **16**, 455). Prismen (aus Wasser). F: 137° (N., BAL.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (BAM., M., *B.* **21**, 854). Zersetzt sich beim Erhitzen über 160° unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Δ^2-Dihydronaphthalin (BAM., M., *B.* **21**, 1116). Zersetzt sich beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf 100° langsam unter Stickstoffentwicklung (N., BAL.). — $C_{10}H_{13}N + HNO_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 210—212° (BAM., KITSCHELT, *B.* **23**, 879), 215° (N., BAL.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (BAM., K.). — $2C_{10}H_{13}N + H_2CO_3$. *B.* Aus der Base in Äther mit feuchtem CO_2 oder aus dem Hydrochlorid in Wasser mit Na_2CO_3 (BAM., M., *B.* **21**, 853). Nädelchen. — $C_{10}H_{13}N + H_2CO_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid und $NaHCO_3$ in Wasser (BAM., M., *B.* **21**, 854). Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch kochendes Wasser in CO_2 und die freie Base gespalten. — Acetat $C_{10}H_{13}N + C_2H_4O_2$. Prismen. Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *B.* **23**, 878; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 386). F: 155,5—156°; schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (BAM., KITSCHELT, B. **23**, 878). — $C_{10}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser (BAM., M., *B.* **21**, 856). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + HgCl_2$. Blättchen; F: 221—222°; geht beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in das Salz $C_{10}H_{13}N + HCl + 2HgCl_2$ über (BEHREND, GROHMANN, *A.* **365**, 50). — $C_{10}H_{13}N + HCl + 2HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 241,5—242° (BAM., M., *B.* **21**, 856; BE., GR.). Wenig löslich in kaltem Wasser (BAM., M., *B.* **21**, 856). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (BAM., M., B. **21**, 855).

Dimethyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt (neben Dimethyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin]) bei der Reduktion von Dimethyl-β-naphthylamin oder Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumjodid mit Natrium und siedendem Amylalkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1306, 1309). — Kp_{22}: 166,5°; auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar. — Hydrochlorid. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Äthyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot C_2H_5$. B. Entsteht als Hauptprodukt (neben Äthyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin]) bei der Reduktion von Äthyl-β-naphthylamin mit Natrium und siedendem Amylalkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1298). — Zähes, ammoniakalisch-piperidinähnlich riechendes Öl. Kp_{724}: 267°; Kp_{23}: 153°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. D^{15}: 0,998. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln. Reagiert stark alkalisch. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Flache Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 223,5°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Salzsäure. — $C_{12}H_{17}N + HNO_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 180°; leicht löslich in Wasser; wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. — $C_{12}H_{17}N + HNO_3$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 148°; schwer löslich in kaltem Wasser. — Carbonat. Zerfließliche Nadeln. — Oxalat $2C_{12}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 183,5°; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Sternchen (aus Wasser); F: 204°.

Benzal-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{17}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt das Carbonat des dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamins mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **23**, 879). — Täfelchen (aus Alkohol). Triklin (HAUSHOFER, *B.* **23**, 879). F: 51,5—52°; leicht löslich in Äther, Ligroin, Benzol und siedendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (B., K.).

3-[(ac.-Tetrahydro-β-naphthylimino)-methyl]-d-campher bezw. 3-[(ac.-Tetrahydro-β-naphthylamino)-methylen]-d-campher $C_{21}H_{27}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot CH:N\cdot C_{10}H_{11}\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ C:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_{11}\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) in Alkohol und dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin in 30%iger Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **95**, 180). — Fast farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 141—144°. Zeigt Mutarotation; Anfangswert $[\alpha]_D$: +202,2°, Endwert $[\alpha]_D$: +125,4° (in Benzol; 0,0821 g in 20 ccm Lösung).

Acetyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin und Acetylchlorid in Benzol unter Kühlung (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **21**, 856). — Nadeln (aus Benzol). Nicht triboluminescent (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 85). F: 107,5° (B., M.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin (*B.*, M.).

Acetyl-äthyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{14}H_{19}ON = C_{10}H_{11}\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] oder dessen Hydrochlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1301). — Zähes Öl. Kp_{718}: 328°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln.

Benzoyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin und Benzoylchlorid in Benzol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **21**, 857). — Nadeln (aus Benzol). F: 150—151°. Leicht löslich in heißem, viel schwerer in kaltem Benzol, sehr wenig in heißem Wasser.

N-Phenyl-N'-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-harnstoff $C_{17}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin und Phenylcarbonimid (B., M., *B.* **21**, 859). — Nadeln. F: 165,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther.

N-Phenyl-N'-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der verdünnten, stark gekühlten ätherischen Lösungen von dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin und Phenylsenföl (*B.*, M., *B.* **21**, 858). — Prismen (aus Alkohol). F: 161°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther. — Entwickelt bei starkem Erhitzen Phenylsenföl.

N.N'-Di-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{24}N_2S = (C_{10}H_{11}\cdot NH)_2CS$. *B.* Beim Kochen von [dl-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-dithiocarbamidsaurem dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin (s. u.) mit Alkohol (B., M., *B.* **21**, 858). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 166,5°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol.

[dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthyl]-dithiocarbamidsäure $C_{11}H_{13}NS_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin-Salz entsteht beim tropfenweisen Vermischen der äther. Lösungen von CS_2 und dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin unter starker Kühlung (B., M., *B.* **21**, 857). — dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin-Salz $C_{11}H_{13}NS_2 + C_{10}H_{13}N$. Zollange Nadeln (aus kaltem Wasser). F: 142°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

[d-Weinsäure]-bis-[di-ac.-tetrahydro-β-naphthylamid] $C_{24}H_{28}O_4N_2 = [C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin mit Weinsäure auf 160° oder mit Diäthyltartrat auf 140—145° (FRANKLAND, ORMEROD, *Soc.* **83**, 1345). — Weißes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 221°. Unlöslich in Wasser, Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +58,9° (in Pyridin, p = 1,996).

N-Nitroso-N-äthyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin], Äthyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-nitrosamin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Äthyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] mit $NaNO_2$ (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1301). — Schwach gelbliches Öl. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in heißem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Gibt, mit Phenol und Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge versetzt, eine hellgrasgrüne Färbung.

N-Acetyl-1.1.2.3.4-pentachlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthylamin-(2), [N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)]-tetrachlorid $C_{12}H_{10}ONCl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CCl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ CHCl\cdot CHCl\end{matrix}$. Vgl. hierzu das Tetrachlorid des [N-Acetyl-1-chlor-naphthylamins-(2)], S. 1309.

N-Acetyl-1.2.3.4-tetrachlor-1-brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-amin-(2), [N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2)]-tetrachlorid $C_{12}H_{10}ONCl_4Br$ = $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CClBr\cdot CCl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ CHCl\cdot CHCl\end{smallmatrix}$. Vgl. hierzu das Tetrachlorid des [N-Acetyl-1-brom-naphthyl-amins-(2)], S. 1311.

b) ***d-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot NH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat scheidet sich ab, wenn man das Hydrochlorid der inakt. Base in heißer wäßr. Lösung mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Ammonium-α-brom-[d-campher]-π-sulfonat versetzt und abkühlen läßt; aus der Mutterlauge erhält man durch Behandeln mit NaOH, Ausäthern, Fällen der Base aus der äther. Lösung mit CO_2, Lösen des Carbonats in HCl und Versetzen der heißen Lösung mit Ammonium-α-brom-[l-campher]-π-sulfonat das α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat des l-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamins (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 75). Bei der Abscheidung der freien Basen aus den aktiven Salzen erfolgt aber teilweise Racemisierung. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus feuchtem Aceton). F: 243—245°. Leicht löslich in Wasser, praktisch unlöslich in trocknen organischen Mitteln. $[\alpha]_D^{16}$: + 71,9° (in Wasser, 0,3645 g in 25,2 ccm Lösung). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: 210—211°. $[\alpha]_D^{16,4}$: +47,7° (in Wasser, 0,3156 g wasserfreies Salz in 25,1 ccm Lösung). — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 316) $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Schuppen (aus Wasser) mit 1 H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 207—208°. $[\alpha]_D^{16}$: +13,3° (in Wasser, 0,1320 g wasserfreies Salz in 25,1 ccm Lösung). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus heißem absol. Alkohol mit Essigester). F: 185—188° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Essigester, sehr wenig in siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: +86,5° (in Alkohol, 0,4471 g in 25,1 ccm Lösung). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Schuppen (aus verd. Salzsäure). Schwärzt sich bei 235°, F: 240° (Zers.). Praktisch unlöslich in Wasser.

Benzal-[d-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{17}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Wird neben dem als Hauptprodukt entstehenden Benzal-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] (S. 1202) erhalten, wenn man die aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des d-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamins mit NaOH freigemachte Base in äther. Lösung in das Carbonat überführt und dieses mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf dem Wasserbad erhitzt (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58—60°. $[\alpha]_D^{18,5}$: + 27,6° (in Alkohol, 0,3657 g in 25 ccm Lösung).

Acetyl-[d-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Acetyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] (S. 1202) bei der Einw. von Acetylchlorid auf die aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des d-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamins in Freiheit gesetzte Base in Benzol bei 0° (P., H., *Soc.* **79**, 85). — Nadeln (aus Benzol). Zeigt starke Triboluminescenz, die beim Aufbewahren verschwindet. F: 104—106°. In Benzol viel leichter löslich als die dl-Verbindung. $[\alpha]_D^{16,5}$: +36,9° (in Benzol, 0,1122 g in 25,1 ccm Lösung).

Benzoyl-[d-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Benzoyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] (S. 1202) bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des d-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamins in Freiheit gesetzte Base in Äther bei 0° (P., H., *Soc.* **79**, 84). — Nadeln (aus Aceton). F: 155—157°. Viel leichter löslich als die dl-Verbindung. $[\alpha]_D^{19}$: +58° (in Aceton, 0,0238 g in 25,1 ccm Lösung).

c) ***l-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\cdot NH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Siehe oben bei der d-Form. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus feuchtem Aceton). F: 243—245°; $[\alpha]_D^{16}$: —69,7° (in Wasser, 0,1206 g in 25,1 ccm Lösung) (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 78). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Schuppen (aus Wasser) mit 1 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 83°, wasserfrei bei 207—208°. $[\alpha]_D^{16}$: —9,7° (in Wasser, 0,1429 g wasserfreies Salz in 25,2 ccm Lösung). — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Prismen (aus Wasser) mit 1 H_2O, das bei 100° entweicht. F: 210—211°. $[\alpha]_D^{17}$: —47,4° (in Wasser, 0,3284 g wasserfreies Salz in 25,1 ccm Lösung). — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 321) $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus heißem absol. Alkohol mit Essigester). F: 185—188° (Zers.). $[\alpha]_D^{16}$: —86,2° (in Alkohol, 0,4206 g in 25,1 ccm Lösung).

10. ***1-Amino-2-methyl-hydrinden, 2-Methyl-hydrindamin-(1)*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH(NH_2)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome existieren 2 diastereoisomere, als 2-Methyl-hydrindamin-(1) und Neo-2-methyl-hydrindamin-(1) bezeichnete Formen; 2-Methyl-hydrindamin-(1) wurde durch TATTERSALL, KIPPING, (*Soc.* **83**, 929; vgl. auch T., *Soc.* **85**, 169), Neo-2-methyl-hydrindamin-(1) nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch HARRIS (*Soc.*. **115** [1919], 62) in die entsprechenden enantiostereoisomeren Komponenten gespalten.

a) ***Inaktives 2-Methyl-hydrindamin-(1), dl-2-Methyl-hydrindamin-(1)*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH(NH_2)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. B. Ein Gemisch von 2-Methyl-hydrindamin-(1) (Hauptprodukt) und Neo-2-methyl-hydrindamin-(1) entsteht aus dem Oxim des inakt. 2-Methyl-hydrindons-(1) (Bd. VII, S. 372) mit Natriumamalgam in wäßr. Essigsäure (KIPPING, CLARKE, *Soc.* **83**, 916). Man behandelt das Basengemisch mit wäßr. α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319), löst das Salzgemisch in Alkohol, setzt etwas Wasser zu und trennt die beim allmählichen Eindunsten in der Kälte sich abscheidenden Krystalle durch mechanisches Auslesen (TATTERSALL, KIPPING, *Soc.* **83**, 925). Besser führt man das Basengemisch in die sauren Oxalate über und krystallisiert, fraktioniert aus Wasser, wobei sich das Salz des 2-Methyl-hydrindamins-(1) zuerst abscheidet (HARRIS, *Soc.* **115** [1919], 62). — Läßt sich in Form des α-Brom-[d-campher]-π-sulfonats (T., K.), besser aber mit Hilfe von d-Weinsäure in seine enantiostereoisomeren Komponenten spalten (T., *Soc.* **85**, 170). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich von 230° ab (T., K.). — Sulfat. Nadeln (aus Wasser), Platten (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich bei 233—235°; schwer löslich in wäßr. Alkohol (T., K.). — Saures Oxalat $C_{10}H_{13}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O, das bei 70—80° abgegeben wird; schmilzt wasserhaltig bei 110—111°, wasserfrei bei 143—145° unter geringer Zersetzung (H.). — Pikrat. Gelbe, fast rechteckige Platten (aus Alkohol). Verkohlt von 220° an, F: 230°; schwer löslich in Wasser (T., K.). — Salz der sterisch nicht einheitlichen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. *B.* s. o. Prismen mit 1 H_2O (aus wäßr. Alkohol); schmilzt wasserhaltig bei 97°, wasserfrei bei 160—165°; schmilzt, aus Aceton krystallisiert, bei 171—173°; $[\alpha]_D$: +51,8° (in Wasser, 0,3856 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung), +44,1° (in Chloroform, 0,5555 g wasserfreies Salz in 20 ccm Lösung) (T., K.). Wird durch Behandlung mit warmem Alkohol und Essigester in die entsprechenden Salze des d- und des l-2-Methyl-hydrindamins-(1) gespalten (T., K.). — Salz der sterisch einheitlichen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. *B.* Aus gleichen Mengen der α-Formen des [d-2-Methyl-hydrindamin-(1)]-α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (S. 1205) und des [l-2-Methyl-hydrindamin-(1)]-α-brom-[d-campher]-π-sulfonats (S. 1205) (T., K.). Krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 206°. $[\alpha]_D$: +60,3° (in Wasser, 0,34 g wasserfreies Salz in 20 ccm Lösung), +49,1° (in Chloroform, 0,34 g wasserfreies Salz in 20 ccm Lösung).

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem dl-2-Methyl-hydrindamin-(1)-Salz der sterisch nicht einheitlichen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure mit Benzoylchlorid und Kalilauge (TATTERSALL, KIPPING, *Soc.* **83**, 927). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Praktisch unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, mäßig löslich in warmem Alkohol und Benzol, leicht in Aceton, Chloroform und heißem Essigester.

b) ***Rechtsdrehendes 2-Methyl-hydrindamin-(1), d-2-Methyl-hydrindamin-(1)*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH(NH_2)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. *B.* Das saure d-Tartrat wird durch Überführung des dl-2-Methyl-hydrindamins-(1) in das saure d-Tartrat und fraktionierte Krystallisation derselben aus Wasser als schwerer löslicher Anteil erhalten (TATTERSALL, *Soc.* **85**, 170). Das Salz der sterisch nicht einheitlichen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (S. 1205) wird aus dem entsprechenden wasserfreien dl-2-Methyl-hydrindamin-(1)-Salz durch Behandeln mit warmem Alkohol und Essigester als leichter löslicher Anteil erhalten (T., KIPPING, *Soc.* **83**, 929). Zur Darstellung der freien Base zersetzt man das Salz mit $Ba(OH)_2$ und destilliert mit Wasserdampf (T., K.). — Die freie Base ist in wäßrig-alkoholischer Lösung stark rechtsdrehend (T., K.). — Saures d-Tartrat $C_{10}H_{13}N + C_4H_6O_6$. *B.* s. o. Läßt sich auch aus d-2-Methyl-hydrindamin-(2) und dl-Weinsäure als in Wasser schwerer lösliche Fraktion erhalten (K., *Soc.* **85**, 413). Das wasserfreie Salz schmilzt unter geringer Zersetzung bei 153—155° (T., K.), 151—153° (K.). $[\alpha]_D$: +32,4° [in Wasser, 0,5376 g (T.) oder auch 1,318 g (K.) wasserfreies Salz in 20 ccm Lösung]. Mäßig löslich in Wasser und Alkohol, praktisch unlöslich in Chloroform, Äther, Essigester, Petroläther (T.). — Saures l-Tartrat. Krystalle (aus Wasser). F: 197°; $[\alpha]_D$: —6,5° (in Wasser, 1,403 g in 25 ccm Lösung) (K., *Soc.* **85**, 413). — Salz der Phenyl-p-tolyl-phosphorsäure (Bd. VI, S. 401). Krystalle (aus Essigester-Äther). F: 135—137°, schmilzt oder sintert aber bisweilen schon bei 124—125°; sehr leicht

löslich in Methylalkohol, löslich in heißem Essigester, heißem Aceton, schwer löslich in Äther, praktisch unlöslich in kaltem Wasser; $[\alpha]^D$: $+16,9^0$ (in Methylalkohol, 0,467 g in 20 ccm Lösung) (LUFF, KIPPING, *Soc.* **95**, 2004). — Salz der α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 318) $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4ClS$. Wasserfreie Nadeln (aus Wasser); zerfällt beim Krystallisieren aus Wasser in stereoisomere Anteile, und zwar zeigte die erste Fraktion Schmelzpunkt: 247^0, $[\alpha]_D$: $+56,2^0$ (in Chloroform, 0,3912 g in 20 ccm Lösung), $+60,2^0$ (in Wasser, 0,4049 g in 20 ccm Lösung), die letzte Fraktion Schmelzpunkt: $225-230^0$, $[\alpha]_D$: $+63,6^0$ (in Chloroform, 0,3696 g in 20 ccm Lösung), $+63,4^0$ (in Wasser, 0,3696 g in 20 ccm Lösung) (T., *Soc.* **85**, 173). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). *B.* Aus dem dl-2-Methyl-hydrindamin-(1)-Salz der sterisch nicht einheitlichen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (S. 1204) durch Spaltung mit warmem Alkohol + Essigester (T., K.). Wasserfreie Nadeln (aus Wasser). F: ca. 249^0. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in kaltem Wasser, praktisch unlöslich in Essigester. $[\alpha]_D$: $+71,4^0$ (in Wasser, 0,2995 g in 20 ccm Lösung), $+65,2^0$ (in Chloroform, 0,2316 g in 20 ccm Lösung). Zerfällt bei der fraktionierten Krystallisation aus Wasser in 2 als α- und β-Form bezeichnete Stereoisomere; über die Art dieser Isomerie vgl. bei [dl-Hydrindamin-(1)]-α-chlor-[d-campher]-π-sulfonat, S. 1192. — α-Form. F: 262^0; in Wasser schwerer löslich als die β-Form; $[\alpha]_D$: $+74,7^0$ (in Wasser, 0,3960 g in 20 ccm Lösung), $+67,9^0$ (in Chloroform, 0,3960 g in 20 ccm Lösung). — β-Form, nicht völlig rein erhalten. F: 230^0 bis 240^0; $[\alpha]_D$: $+67,1^0$ (in Wasser, 0,3677 g in 20 ccm Lösung).

c) ***Linksdrehendes 2-Methyl-hydrindamin-(1), l-2-Methyl-hydrindamin-(1)*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(NH_2)}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* s. bei d-2-Methyl-hydrindamin-(1). — Die freie Base ist in wäßrig-alkoholischer Lösung stark linksdrehend (TATTERSALL, KIPPING, *Soc.* **83**, 930). — Hydrochlorid. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser), Tafeln (aus verdunstendem Alkohol; $[\alpha]_D$: $-31,2^0$ (in Wasser, 0,7290 g in 20 ccm Lösung) (T., K.). — Saures d-Tartrat $C_{10}H_{13}N + C_4H_6O_6$. Wasserfreie Prismen (aus Wasser); schmilzt bei 197^0 unter geringer Zersetzung; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, praktisch unlöslich in Chloroform, Äther, Petroläther; $[\alpha]_D$: $-5,0^0$ (in Wasser, 0,7076 g in 20 ccm Lösung) (T., *Soc.* **85**, 171). — Salz der α-Chlor-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4ClS$. Wasserfreie Nadeln, zerfällt beim Krystallisieren aus Wasser in stereoisomere Anteile, und zwar zeigte die erste Fraktion Schmelzpunkt 239^0, $[\alpha]_D$: $+3,4^0$ (in Chloroform, 0,3496 g in 20 ccm Lösung), $+34,1^0$ (in Wasser, 0,3496 g in 20 ccm Lösung), die letzte Fraktion Schmelzpunkt: $231-233^0$, $[\alpha]_D$: $+8,2^0$ (in Chloroform, 0,3294 g in 20 ccm Lösung), $+35,8^0$ (in Wasser, 0,3294 g in 20 ccm Lösung) (T., *Soc.* **85**, 172). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). *B.* Aus dem dl-2-Methyl-hydrindamin-(1)-Salz der sterisch nicht einheitlichen α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (S. 1204) durch Spaltung mit warmem Alkohol + Essigester (T., K.). Wasserfreie Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 228^0, F: 230^0. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in kaltem Wasser, praktisch unlöslich in Essigester, Äther und Petroläther. $[\alpha]_D$: $+45,9^0$ (in Wasser, 0,4008 g in 25 ccm Lösung), $+19,5^0$ (in Chloroform, 0,2757 g in 20 ccm Lösung). Zerfällt bei der fraktionierten Krystallisation aus Wasser in 2 als α- und β-Form bezeichnete Stereoisomere; über die Art dieser Isomerie vgl. bei [dl-Hydrindamin-(1)]-α-chlor-[d-campher]-π-sulfonat, S. 1192. — α-Form. Nadeln (aus Wasser). F: 236^0. $[\alpha]_D$: $+47,6^0$ (in Wasser, 0,5037 g in 25 ccm Lösung). — β-Form, nicht rein erhalten. Nadeln (aus Wasser); schmilzt bei $215-224^0$; $[\alpha]_D$: $+40,8^0$ (in Wasser, 0,3480 g in 20 ccm Lösung) (T., K.).

[d-Methylbenzylessigsäure]-[l-2-methyl-hydrindyl-(1)-amid] $C_{20}H_{23}ON = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden Methyl-benzylessigsäure (Bd. IX, S. 542) und l-2-Methyl-hydrindamin-(1) in Äther (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 448). — Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 152^0; leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform. $[\alpha]_D$: $-26,5^0$ (in Chloroform, 0,4071 g in 20 ccm Lösung).

d) ***Inaktives Neo-2-methyl-hydrindamin-(1), dl-Neo-2-methyl-hydrindamin-(1)*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(NH_2)}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel dl-2-Methyl-hydrindamin-(1), S. 1204. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 235^0 ab; schwerer löslich als das Hydrochlorid des dl-2-Methyl-hydrindamins-(1) (TATTERSALL, KIPPING, *Soc.* **83**, 928; vgl. K., CLARKE, *Soc.* **83**, 917). — Sulfat. Platten (aus Wasser). F: ca. 220^0 (Zers.) (T., K.). — Saures Oxalat $C_{10}H_{13}N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser und Alkohol) mit $2H_2O$; schmilzt wasserfrei bei $173-175^0$; in Wasser leichter löslich als das saure Oxalat des dl-2-Methyl-hydrindamins-(1) (HARRIS, *Soc.* **115** [1919], 63). — Pikrat. Gelbe Platten (aus Alkohol). F: $195-196^0$; sehr wenig löslich in Wasser (T., K.). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). Wasserfreie Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 194^0; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton, praktisch unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther; $[\alpha]_D$: $+58,8^0$ (in Wasser, 0,4763 g in 25 ccm Lösung),

$+50{,}3^0$ (in Chloroform, 0,6562 g in 20 ccm Lösung), $+72{,}3^0$ (in Methylalkohol, 1,1836 g in 25 ccm Lösung) (T., K.).

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des dl-Neo-2-methyl-hydrindamins-(1) (S. 1205) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (TATTERSALL, KIPPING, *Soc.* **83**, 927; vgl. K., CLARKE, *Soc.* **83**, 918). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°; praktisch unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, mäßig löslich in warmem Alkohol und Benzol, leicht in Aceton und Chloroform (T., K.).

e) ***Rechtsdrehendes Neo-2-methyl-hydrindamin-(1), d-Neo-2-methyl-hydrindamin-(1)*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(NH_2)}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Man zerlegt das saure Oxalat des dl-Neo-2-methyl-hydrindamins-(1) mit Natronlauge, destilliert die Base mit Wasserdampf, neutralisiert das Destillat mit d-Weinsäure, gibt nochmals die gleiche Menge d-Weinsäure zu und dampft zu kleinem Volumen ein; beim Abkühlen und Impfen krystallisiert das saure d-Tartrat des l-Neo-2-methyl-hydrindamins-(1) aus; aus den Mutterlaugen erhält man durch Behandeln mit Natronlauge, Destillieren mit Wasserdampf und Neutralisieren mit Salzsäure zunächst salzsaures dl-Neo-2-methyl-hydrindamin-(1), aus den nunmehr anfallenden Mutterlaugen beim Behandeln mit Natronlauge, Destillieren mit Wasserdampf, Neutralisieren des Destillats mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure, Eindampfen und Stehenlassen das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des d-Neo-2-methyl-hydrindamins-(1) (HARRIS, *Soc.* **115** [1919], 63). — $C_{10}H_{13}N + HCl$. $[\alpha]_D$: $+3{,}1^0$ (in Wasser, 0,5200 g in 25 ccm Lösung). — Saures d-Tartrat $C_{10}H_{13}N + C_4H_6O_6$. Prismen (aus Wasser) mit $1H_2O$; sintert bei ca. 90°, schmilzt wasserfrei bei 166—167°; sehr leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D$: $+16{,}2^0$ (in Wasser, 0,3328 g wasserfreies Salz in 25 ccm Lösung). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Wasser); F: 195—205° (Zers.); äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Essigester, praktisch unlöslich in Äther; $[\alpha]_D$: $+14{,}8^0$ (in Wasser, 0,6176 g in 25 ccm Lösung). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Wasserhaltige, leicht verwitternde Nadeln (aus Wasser); schmilzt bei 229—230° nach teilweiser Verflüssigung bei ca. 100°; leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, Aceton, Essigester, unlöslich in CCl_4 und Äther.

f) ***Linksdrehendes Neo-2-methyl-hydrindamin-(1), l-Neo-2-methyl-hydrindamin-(1)*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH(NH_2)}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel d-Neo-2-methyl-hydrindamin-(1). — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser); verkohlt von ca. 235° an; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Essigester und Chloroform, praktisch unlöslich in Äther und CCl_4; $[\alpha]_D$: $-3{,}1^0$ (in Wasser, 0,5250 g in 25 ccm Lösung) (HARRIS, *Soc.* **115** [1919], 65). — Saures d-Tartrat $C_{10}H_{13}N + C_4H_6O_6$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol) mit $1H_2O$; schmilzt bei 173° nach teilweiser Verflüssigung bei 100°; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, praktisch unlöslich in Essigester, Aceton, Benzol, Chloroform; $[\alpha]_D$: $+11{,}4^0$ (in Wasser, 0,7116 g oder 0,4600 g in 25 ccm Lösung). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Prismen (aus Wasser); sintert bei ca. 210°; F: 220°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Aceton, praktisch unlöslich in Äther und Essigester; $[\alpha]_D$: $+11{,}4^0$ (in Wasser, 0,5898 g in 25 ccm Lösung). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Wasserhaltige, leicht verwitternde Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 214° nach teilweiser Verflüssigung bei ca. 80°; leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Aceton, mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$: $+57{,}1^0$ (in Wasser, 0,3856 g in 25 ccm Lösung).

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 171° (HARRIS, *Soc.* **115** [1919], 66).

11. ***2-Amino-2-methyl-hydrinden, 2-Methyl-hydrindamin-(2)*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C{<}{CH_3 \atop NH_2}$ [1]). *B.* Entsteht neben $1^2.2^2$-Diamino-1.2-diäthyl-benzol (Syst. No. 1780) beim Behandeln der kochenden, alkoholischen Lösung von o-Phenylendiessigsäure-dinitril mit Natrium (ZANETTI, *G.* **22** II, 512). — Oxalat $2C_{10}H_{13}N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 216—220° (Zers.).

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-2-methyl-hydrinden mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ZANETTI, *G.* **22** II, 513). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—152°.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2644, 2646.

4. Amine $C_{11}H_{15}N$.

1. ***4-Amino-1-[1²-metho-buten-(1¹)-yl]-benzol, 4-[β-Isopropyl-vinyl]-anilin, γ-Methyl-α-[4-amino-phenyl]-α-butylen*** $C_{11}H_{15}N = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

N.N-Dimethyl-4-[β-isopropyl-vinyl]-anilin, γ-Methyl-α-[4-dimethylamino-phenyl]-α-butylen $C_{13}H_{19}N = (CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des Isobutyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinols (Syst. No. 1855) unter 15 mm Druck (SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4364). — Öl, das in Kältemischung erstarrt. Kp_{15}: 148—149°. — Pikrat. F: 137°. — $2C_{13}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe spießige Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 154°.

2. ***3-Amino-1.2-benzo-cyclohepten-(1)*** (Aminophenocycloheptan) $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(NH_2)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$$

a) ***Inaktive Form, dl-3-Amino-1.2-benzo-cyclohepten-(1)*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(NH_2)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus dem Oxim des 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-ons-(3) (Bd. VII, S. 374) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer, durch Zusatz von Essigsäure schwach sauer gehaltener Lösung (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **79**, 609). — Farbloses Öl. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln; stark basisch, absorbiert an der Luft CO_2 unter Bildung eines krystallinischen Produktes (K., H., *Soc.* **79**, 609). Kann durch fraktionierte Krystallisation des sauren d-Tartrats in die optisch aktiven Formen zerlegt werden (K., H., *Soc.* **91**, 579). — Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorids entsteht 1.2-Benzo-cycloheptadien-(1.3) (Bd. V, S. 522) (K., H., *Soc.* **83**, 246). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unter 250°; leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und heißem Wasser, mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in Chloroform, Aceton und Petroläther (K., H., *Soc.* **79**, 609). — Sulfat. Blättchen (aus Wasser). F: ca. 227—229° (Zers.); schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (K., H., *Soc.* **79**, 609). — Oxalat. Prismen (aus Wasser). Mäßig löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester (K., H., *Soc.* **79**, 610). — Neutrales d-Tartrat $2C_{11}H_{15}N + C_4H_6O_6$. Prismen (aus Wasser). F: ca. 235° (Zers.); $[\alpha]_D$: +13° (0,25 g in 25 ccm wäßr. Lösung); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Wird durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser nicht zerlegt (K., H., *Soc.* **81**, 578). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 205° (K., H., *Soc.* **81**, 578). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (K., H., *Soc.* **79**, 610). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser) ohne bestimmten Schmelzpunkt; sehr leicht löslich in Alkohol (K., H., *Soc.* **79**, 609).

Benzoylderivat $C_{18}H_{19}ON = C_{11}H_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Base mit Benzoylchlorid und Alkali (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **79**, 610). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 171° bis 172°. Praktisch unlöslich in Wasser.

b) ***d-3-Amino-1.2-benzo-cyclohepten-(1)*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(NH_2)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Das neutrale d-Tartrat des d-3-Amino-1.2-benzo-cycloheptens-(1) läßt sich aus den Mutterlaugen des sauren d-Tartrats der l-Base (s. u.) durch Einengen, Abfiltrieren und fraktioniertes Krystallisieren aus Wasser erhalten (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **91**, 582). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D$: +21,8° (0,241 g in 25 ccm wäßr. Lösung). — Saures d-Tartrat. *B.* Aus dem neutralen Salz und Weinsäure oder durch Kochen der Lösung des neutralen Salzes. Nadeln. F: 205—206° (Zers.); ziemlich löslich in kaltem Wasser. — Neutrales d-Tartrat. Prismen. F: ca. 216—217° (Zers.). In Wasser weniger löslich als das saure Salz.

c) ***l-3-Amino-1.2-benzo-cyclohepten-(1)*** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(NH_2)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Das saure d-Tartrat wird erhalten, wenn man das neutrale d-Tartrat der dl-Base in konzentrierter wäßriger Lösung mit viel überschüssiger d-Weinsäure versetzt und das ausgeschiedene Salz wiederholt aus Wasser umkrystallisiert; es liefert durch Behandlung mit NaOH und Destillation mit Wasserdampf die freie l-Base (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **91**, 579). — Hydrochlorid. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 250°; sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in kaltem, ziemlich in heißem Wasser; $[\alpha]_D$: —24° (in Wasser, 0,272 g in 25 ccm Lösung). — Saures d-Tartrat $C_{11}H_{15}N + C_4H_6O_6$. Nadeln oder Prismen mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 181—182° (Zers.); schwer löslich in Wasser und Alkohol; $[\alpha]_D$: etwa —1,6° (in Wasser; c = ca. 1,9); krystallisiert aus Wasser auch in Abwesenheit von Weinsäure

unverändert. — Neutrales d-Tartrat $2C_{11}H_{15}N + C_4H_6O_6$. B. Aus der l-Base und d-Weinsäure. Platten (aus Wasser unter Zusatz von l-Base). F: 215—217° (Zers.); ziemlich löslich in heißem Wasser; die Lösung gibt beim Kochen die Hälfte der Base ab, und beim Erkalten krystallisiert das saure Tartrat aus. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 185°. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319). Prismen (aus Wasser). F: 216—217°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. $[\alpha]_D$: +47,8° (in Wasser, 0,45 g in 25 ccm Lösung).

Benzoylderivat $C_{18}H_{19}ON = C_{11}H_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. Aus der l-Base durch Benzoylchlorid + Alkali (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **81**, 581). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Chloroform. Die methylalkoholische Lösung ist rechtsdrehend.

3. ***1¹-Amino-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)-methyl]-amin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Übergießen von 18 g Natrium mit der kochenden Lösung von 10 g α-Naphthonitril (Bd. IX, S. 649) in 150 g absol. Alkohol (BAMBERGER, LODTER, B. **20**, 1707). — Flüssig; riecht süßlich-ammoniakalisch; Kp_{722}: 269° bis 270° (korr.); zieht sehr begierig CO_2 an (B., L.). — Bei der Oxydation durch alkal. Permanganatlösung entstehen Oxalsäure und Phthalsäure (BAMBERGER, HELWIG, B. **22**, 1917). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (B., L.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser); leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser (B., L.).

[Formel: C_6H_4-Ring mit $CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot CH_2$ und CH_2——CH_2]

Acetyl-{[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)-methyl]-amin} $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (BAMBERGER, HELWIG, *B.* **22**, 1917). — Blättchen. F: 88,5°.

N-Phenyl-N'-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)-methyl]-harnstoff $C_{18}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)-methyl]-amin und Phenylisocyanat in absol. Äther (B., H., *B.* **22**, 1917). — Nadeln. F: 126,5°. Leicht löslich in Äther und in warmem Alkohol.

4. ***2¹-Amino-2-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin*** $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim allmählichen Eintragen von 10 g Natrium in eine heiße Lösung von 10 g β-Naphthonitril (Bd. IX, S. 659) in 100 g absol. Alkohol (BAMBERGER, BOEKMANN, B. **20**. 1711). — Flüssig. Kp_{729}: 270,2° (korr.); zieht sehr begierig CO_2 an (BA., BOE.). — Bei der Oxydation durch alkal. Permanganatlösung entstehen Phthalsäure und Hydrozimtsäure-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 872) (BA., HELWIG, B. **22**, 1915). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 228,5—229°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (BA., BOE.). — $2C_{11}H_{15}N + H_2SO_4$. Krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (BA., BOE.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (BA., BOE.).

[Formel: C_6H_4-Ring mit $CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ und $CH_2\cdot CH_2$]

Acetyl-{[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin} $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. B. Durch mehrstündiges Erhitzen von salzsaurem [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (BAMBERGER, HELWIG, B. **22**, 1915). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64—65°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton.

[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-harnstoff $C_{12}H_{16}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. B. Aus salzsaurem [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (B., H., B. **22**, 1913). — Täfelchen (aus Wasser). F: 135° bis 135,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser.

N-Phenyl-N'-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-harnstoff $C_{18}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin und Phenylisocyanat in Benzol (B., H., B. **22**, 1913). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, kaum löslich in Wasser.

N.N'-Bis-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-harnstoff $C_{23}H_{28}ON_2 = (C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH)_2CO$. B. Aus salzsaurem [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin und Kaliumcyanat in Wasser bei Gegenwart von etwas HCl (B., H., *B.* **22**, 1914). — Blättchen (aus Wasser). F: 225,5—226°.

N-Phenyl-N'-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{20}N_2S = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin und

Phenylsenföl in Benzol (B., H., *B.* **22**, 1913). — Rosetten (aus Alkohol). F: 139,5—140°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

N.N′-Bis-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-thioharnstoff $C_{23}H_{28}N_2S$ = $(C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus dem [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin-Salz der [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-dithiocarbamidsäure (s. u.) beim Kochen der alkoh. Lösung (B., H., *B.* **22**, 1914). — Blättchen. F: 142,5—143°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Äther, unlöslich in Wasser.

[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-dithiocarbamidsäure $C_{12}H_{15}NS_2$ = $C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin-Salz entsteht beim Vermischen gekühlter äther. Lösungen von Base und CS_2 (B., H., *B.* **22**, 1914). — [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-amin-Salz $C_{12}H_{15}NS_2 + C_{11}H_{15}N$. Nadeln (aus kaltem Alkohol). F: 128° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

5. Amine $C_{12}H_{17}N$.

1. ***4-Amino-1-[1⁴-metho-penten-(1¹)-yl]-benzol, 4-[β-Isobutyl-vinyl]-anilin, δ-Methyl-α-[4-amino-phenyl]-α-amylen*** $C_{12}H_{17}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

N.N-Dimethyl-4-[β-isobutyl-vinyl]-anilin, δ-Methyl-α-[4-dimethylamino-phenyl]-α-amylen $C_{14}H_{21}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des Isoamyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinols (Syst. No. 1855) unter vermindertem Druck (SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4365). — Gelbes Öl, erstarrt in einer Kältemischung. Kp_8: 164° bis 166°. Färbt sich beim Stehen rot. — Pikrat. F: 111°. — Chloroplatinat. F: 167°.

Jodmethylat $C_{15}H_{24}NI = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 180° (SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4365).

2. ***1-Amino-1-phenyl-cyclohexan, 1-Phenyl-cyclohexylamin*** $C_{12}H_{17}N$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion des 1-Nitro-1-phenyl-cyclohexans (Bd. V, S. 504) mit Zinnpulver und Salzsäure (KURSSANOW, Ж. **38**, 1298; *C.* **1907** I, 1744). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{66}: 180,5—182,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Zieht Kohlensäure aus der Luft an. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 230° bis 230,5°. — $2C_{12}H_{17}N + H_2SO_4$. Nädelchen. F: 226—227,5°. — $C_{12}H_{17}N + HNO_2$. Zersetzt sich bei 70—80°. — $C_{12}H_{17}N + HNO_3$. F: 173° (Zers.). — Acetat $C_{12}H_{17}N + C_2H_4O_2$. Nädelchen. F: 154—155,5°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Schuppen. F: 177°.

3. ***4-Amino-1-cyclohexyl-benzol, 4-Cyclohexyl-anilin*** $C_{12}H_{17}N$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH-\langle\quad\rangle-NH_2$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-1-cyclohexyl-benzols (Bd. V, S. 504) mit Zinn und Salzsäure (KURSSANOW, Ж. **33**, 697; *A.* **318**, 323). — Blätter (aus Ligroin). F: 54—56°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwerer in Ligroin. — Zersetzt sich an der Luft. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Tafeln (aus Wasser). F: 261° bis 262° (Zers.). — $C_{12}H_{17}N + HBr$. Blättchen (aus Wasser). F: 280—282° (Zers.). — $2C_{12}H_{17}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 287—290° (Zers.). — $C_{12}H_{17}N + HNO_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 225—227° (Zers.).

Acetylderivat $C_{14}H_{19}ON = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Base in Benzol mit Acetylchlorid (K., Ж. **33**, 698; *A.* **318**, 324). — F: 128—129,5°.

N-Phenyl-N′-[4-cyclohexyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{22}N_2S = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Cyclohexyl-anilin und Phenylsenföl in Ligroin (K., Ж. **33**, 698; *A.* **318**, 324). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157—158°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

6. 5-Amino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexan, 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexylamin $C_{13}H_{19}N$ = $C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\cdot CH(NH_2)\end{smallmatrix}>CH_2$.

B. Aus dem Oxim des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanons-(5) (Bd. VII, S. 379) mit Natrium und Alkohol (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *A.* **303**, 267). — Kp_{40}: 180—185°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Wasser). F: 205—207°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Äther.

7. 3-Amino-1-methyl-4-benzyl-cyclohexan, 5-Methyl-2-benzyl-cyclohexylamin $C_{14}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\langle{}^{CH(NH_2)\cdot CH_2}_{CH_2 \text{———} CH_2}\rangle CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des 1-Methyl-4-benzal-cyclohexanons-(3) (Bd. VII, S. 394) in Alkohol mit Natrium (WALLACH, *B.* **29**, 2961). — Kp: 235—245°.

Acetylderivat $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 168° (W., *B.* **29**, 2961).

[5-Methyl-2-benzyl-cyclohexyl]-harnstoff $C_{15}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 5-Methyl-2-benzyl-cyclohexylamin und Kaliumcyanat (W., *B.* **29**, 2961). — Nadeln. F: 185°.

8. Cholesterylamin $C_{27}H_{47}N$ (?) und Derivate siehe bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

6. Monoamine $C_nH_{2n-9}N$.

1. 2-Amino-1-acetylenyl-benzol, 2-Acetylenyl-anilin, 2-Amino-phenylacetylen $C_8H_7N = CH:C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt 2-Nitro-phenylacetylen (Bd. V, S. 513) in der Kälte mit Zinkstaub und verd. Ammoniak, destilliert das Produkt mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Äther aus (BAEYER, LANDSBERG, *B.* **15**, 60; BAE., BLOEM, *B.* **17**, 964). — Gelbliches Öl, das an der Luft nachdunkelt und dickflüssig wird; riecht nach Naphthalin (BAE., L.). — Die alkoh. Lösung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Trocknen zersetzt und beim Erhitzen verpufft (BAE., L.). Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entsteht ein beständiger, gelber Niederschlag (BAE., L.). Wandelt sich beim Stehen mit wasserhaltiger Schwefelsäure um in 2-Amino-acetophenon $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1873) (BAE., BL.). Färbt einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan gelb (BAE., L.). — $C_8H_7N + HCl$. Gelbe Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Eindampfen (BAE., L.).

Acetylderivat $C_{10}H_9ON = CH:C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-phenylacetylen und Essigsäureanhydrid (BAE., L., *B.* **15**, 60). — Nadeln (aus Wasser). F: 75°. Die Kupferverbindung geht beim Behandeln mit Kali und Kaliumferricyanid in *Bis*-[2-acetamino-phenyl]-diacetylen $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1791) über. — Die Kupferverbindung ist gelb, die Silberverbindung gelblichweiß.

2. Amine $C_{10}H_{11}N$.

1. ***Derivate,*** die sich von ***Dihydro-β-naphthylaminen*** $C_{10}H_{11}N = C_{10}H_9\cdot NH_2$ ableiten.

Acetyldichlornaphthylamindichloride $C_{12}H_9ONCl_4$ s. S. 1309 bei N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2).

2. ***5-Amino-2-methyl-inden***[1]) $C_{10}H_{11}N = H_2N-C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{CH}\rangle C\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 1520; v. M., ROHDE, *B.* **22**, 1832. — *B.* Beim Vermischen einer Lösung von 15 g 3-Nitro-α-methyl-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 369) in 150 g Alkohol mit 80 g Zinn und 80 g konz. Salzsäure; man entfernt das gelöste Zinn durch H_2S, dampft ein, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung wird eingedampft und durch Fällen der Beimengungen mit Petroläther gereinigt (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 1249). — Blättchen (aus Äther). F: 98°; Kp_{718}: 271—272° (v. M., K.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung; sehr beständig gegen Reduktionsmittel (v. M., K.). Läßt sich, indem man NH_2 durch Cl ersetzt und die entstandene Verbindung mit verd. Salpetersäure oxydiert, zu 4-Chlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 816) abbauen (v. M., R., *B.* **22**, 1834). — $2C_{10}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Nädelchen (v. M., K.).

5-Benzalamino-2-methyl-inden $C_{17}H_{15}N = CH_3\cdot C_9H_6\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-2-methyl-inden mit Benzaldehyd (v. M., K., *B.* **19**, 1251). — Hellgelbe Nädelchen (aus Petroläther). F: 73°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther.

5-Acetamino-2-methyl-inden $C_{12}H_{13}ON = CH_3\cdot C_9H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-2-methyl-inden und Essigsäureanhydrid (v. M., K., *B.* **19**, 1251). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 148°.

---

[1]) Bezifferung von „Inden" in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

3. Amine $C_{11}H_{13}N$.

1. ***4-Amino-1-[pentadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, α-[4-Amino-phenyl]-α.γ-pentadien*** $C_{11}H_{13}N = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

α-[4-Dimethylamino-phenyl]-α.γ-pentadien $C_{13}H_{17}N = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man setzt 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid in Äther mit 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-zimtaldehyd (Syst. No. 1873) in Benzol um, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und destilliert das erhaltene Carbinol unter vermindertem Druck (SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4368). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 65°. Kp_{10}: 165—166°. Löslich in Äther und Eisessig mit gelber Farbe. — Entfärbt Bromlösung. Gibt mit HBr bei 100° ein weißes Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 100°. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 145°.

2. ***5-Amino-2-äthyl-inden*** [1]) $C_{11}H_{13}N = H_2N \cdot C_6H_3 <^{CH_2}_{CH}> C \cdot C_2H_5$. *B.* Man reduziert 15 g 3-Nitro-α-äthyl-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 373) in der zehnfachen Menge Alkohol mit 60 g Zinn und 80 g konz. Salzsäure (v. MILLER, ROHDE, *B.* **22**, 1839). — Blätter (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther.

3. ***5-Amino-1.2-dimethyl-inden*** [1]) $C_{11}H_{13}N = H_2N \cdot C_6H_3 <^{CH_2}_{C(CH_3)}> C \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-α-[3-nitro-benzal]-aceton (erhalten aus 3-Nitro-benzaldehyd mit Methyläthylketon und wenig Natronlauge) mit Zinn und Salzsäure (v. MILLER, ROHDE, MUNKERT, *B.* **23**, 1885). — Blättchen. F: 62—63°. Äußerst leicht löslich. Unbeständig.

Benzoylderivat $C_{18}H_{17}ON = (CH_3)_2C_9H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Amino-1.2-dimethyl-inden mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. MILLER, R., M., *B.* **23**, 1885). — Krystallwarzen. Sintert bei 170° und schmilzt unter Bräunung bei 198°.

4. **5-Amino-2-isopropyl-inden** [1]) $C_{12}H_{15}N = H_2N \cdot C_6H_3 <^{CH_2}_{CH}> C \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt 3-Nitro-benzaldehyd mit Isovaleraldehyd und verd. Natronlauge, löst das gebildete Produkt in Äther und schüttelt die äther. Lösung mit Natriumdisulfitlösung; die äther. Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Zinn und Salzsäure erwärmt (v. M., R., M., *B.* **22**, 1841). — Blättchen. F: 84°. Sublimierbar.

5. **9-Amino-anthracen-oktahydrid, Oktahydro-ms-anthramin** $C_{14}H_{19}N = C_6H_{10} <^{CH(NH_2)}_{CH_2}> C_6H_4$ [2]). *B.* Durch Reduktion von Hexahydroanthronoxim (Bd. VII, S. 395) mit Natrium und absol. Alkohol (GODCHOT, *C. r.* **141**, 1029; *Bl.* [4] **1**, 717; *A. ch.* [8] **12**, 509). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 182°. Zieht begierig CO_2 aus der Luft an. — $C_{14}H_{19}N + HCl$. Prismen. Zersetzt sich gegen 188° vor dem Schmelzen. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Petroläther.

Acetylderivat $C_{16}H_{21}ON = C_{14}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Oktahydro-ms-anthramin und Essigsäureanhydrid bei mäßig hoher Temperatur (Go., *C. r.* **141**, 1029; *Bl.* [4] **1**, 719; *A. ch.* [8] **12**, 510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°, löslich in Benzol, Äther, Chloroform.

6. **3-Amino-4-methyl-1-methoäthyl-2-benzyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan, Benzyl-tanacetylamin** $C_{17}H_{25}N = $

$$\begin{array}{l} H_2N \cdot HC - CH(CH_2 \cdot C_6H_5) - C \cdot CH(CH_3)_2 \\ \quad\ \ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3 \cdot HC - CH \text{———————} CH_2 \end{array}$$

B. Durch Reduktion des — nicht rein isolierten — Oxims des Benzyltanacetons (Bd. VII, S. 398) mit Natrium und absol. Alkohol (SEMMLER, *B.* **36**, 4371). — Kp_{25}: 185—190°. D^{20}: 0,975. — Hydrochlorid. Nadeln. Unlöslich in Äther.

---

[1]) Bezifferung von „Inden" in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

[2]) Auf Grund der Untersuchungen von SCHROETER, *B.* **57**, 2008, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ausgeführt wurden, ist dieses Amin als 1-Amino-anthracen-oktahydrid-(1.2.3.4.5.6.7.8) $\begin{array}{l} H_2C - CH_2 - C_6H_2 - CH_2 - CH_2 \\ H_2C - CH_2 - \quad\ \ - CH(NH_2) \cdot CH_2 \end{array}$ aufzufassen.

7. Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

1. Amine $C_{10}H_9N$.

1. ***1-Amino-naphthalin, Naphthyl-amin-(1), α-Naphthylamin*** (Naphthalidin) $C_{10}H_9N$ = [Strukturformel: Naphthalinring mit NH_2]

Bildung.

Durch Reduktion von α-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) mit überschüssigem Wasserstoff oder Wassergas bei 330—350° in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **135**, 225). Durch elektrochemische Reduktion von α-Nitro-naphthalin in einem Gemisch von Alkohol und konz. Salzsäure unter Anwendung von Zinnkathoden oder von indifferenten Kathoden (Nickeldrahtnetz) bei Anwesenheit eines Zinnsalzes (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 116942; *C.* **1901 I**, 150; vgl. auch CHILESOTTI, *G.* **31 II**, 577). Durch elektrochemische Reduktion von α-Nitro-naphthalin in konz. Chlornatriumlösung unter Zusatz von Kupferpulver und Verwendung einer Kupferkathode (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 130742; *C.* **1902** I, 960). Bei der Reduktion von α-Nitro-naphthalin mit Zinkstaub und Salzsäure, neben Chlorierungsprodukten (KOCK, *B.* **20**, 1568). Aus α-Nitronaphthalin mit Zinn und Salzsäure (ROUSSIN, *C. r.* **52**, 796; *J.* **1861**, 643), neben 4-Chlor-naphthylamin-(1) (SEIDLER, *B.* **11**, 1201; vgl. REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 683). Aus α-Nitronaphthalin mit Ferroacetatlösung oder mit Eisenfeilspänen und Essigsäure (BÉCHAMP, *A. ch.* [3] **42**, 188, 195; *A.* **92**, 401). Aus α-Nitro-naphthalin mit alkoh. Schwefelammonium (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 140; *A.* **44**, 283). Durch Erhitzen von α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) mit trocknem Ammoniak im geschlossenen Gefäß (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 411; vgl. GRAEBE, *B.* **19**, 1850), neben α.α-Dinaphthylamin (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2343). Beim Erhitzen von 1 Tl. α-Naphthol mit 4 Tln. wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak im Druckrohr auf 270° (MERZ, WEITH, BENZ, *B.* **14**, 2344; BENZ, *B.* **16**, 14). Durch Erhitzen von α-Naphthol mit Ammoniumsulfit und NH_3 in wäßr. Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *C.* **1901** I, 349; vgl. BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 65, 66). Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Natriumformiat und Salmiak im Druckrohr auf 250°, neben etwas α.α-Dinaphthylamin (CALM, *B.* **15**, 616). Bei 8-stdg. Erhitzen eines Gemenges von 10 Tln. α-Naphthol, 24 Tln. wasserfreiem Natriumacetat, 8 Tln. Salmiak und 10 Tln. Eisessig im Druckrohr auf 270° werden 62% des Naphthols in α-Acetnaphthalid umgewandelt, das durch Kochen mit Natronlauge oder Salzsäure verseift wird; daneben entsteht α.α-Dinaphthylamin (CALM, *B.* **15**, 616). α-Naphthylamin bildet sich beim Erhitzen von α-Naphthol mit Acetamid und Eisessig im Druckrohr auf 270°, neben etwas α.α-Dinaphthylamin (CALM, *B.* **15**, 616). In geringer Menge beim Erwärmen von Naphthalin mit salzsaurem Hydroxylamin und Aluminiumchlorid, neben β-Naphthylamin (GRAEBE, *B.* **34**, 1781). Beim Erhitzen von 50 g Naphthalin mit 70 g Natriumamid unter Zusatz von 35 g Phenol auf 220°, neben vorwiegend 1.5-Diamino-naphthalin (SACHS, *B.* **39**, 3023). In kleiner Menge beim Erhitzen von Mannit mit salzsaurem Anilin auf 200—240° (EFFRONT, *J.* **1885**, 1210). Bei langem Erhitzen von Brenzschleimsäure mit Anilin, $ZnCl_2$ und CaO auf 300° (CANZONERI, OLIVERI, *G.* **19**, 493).

Darstellung.

Darstellung im kleinen. Man versetzt 200 g Eisenspäne mit 100 g Wasser und 10 ccm 30%iger Salzsäure und gibt, sobald bei 50° die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, im Laufe von 4 Stdn. 173 g α-Nitro-naphthalin hinzu, indem man durch äußere Kühlung dafür sorgt, daß die Temperatur 50° nicht überschreitet. Dann macht man mit Soda schwach alkalisch, destilliert das Wasser ab, treibt das α-Naphthylamin mit überhitztem Wasserdampf (von 250°) über und reinigt es durch Vakuumdestillation; Ausbeute 110 g (FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Auflage [Berlin 1924], S. 90). Darstellung im großen: WITT, *Ch. I.* **10**, 218; PAUL, *Z. Ang.* **10**, 147; vgl. BALLÓ, *B.* **3**, 673.

Zur Reinigung krystallisiert man käufliches α-Naphthylamin wiederholt aus warmem Ligroin um (ERDMANN, *A.* **275**, 217 Anm. 28) oder verschmilzt es mit 1/10 Tl. Xylol und schleudert nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle ab (WEILER-TER MEER, D. R. P. 205076; *C.* **1909** I, 476).

Physikalische Eigenschaften.

Nadeln (aus verd. Alkohol oder Äther) von unangenehmem Geruch und beißend bitterem Geschmack (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 143). Krystallisiert schön in Säulen aus Anilin (BALLÓ, *B.* **3**, 288). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 260; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 385).

Krystallisationsgeschwindigkeit: BRUNI, PADOA, *R. A. L.* [5] **12** II, 121; PA., *R. A. L.* [5] **13** I, 332; *G.* **34** II, 238; PA., GALEATI, *R. A. L.* [5] **13** II, 108; *G.* **35** I, 183. Über eine Beobachtung an zur Erstarrung gebrachtem α-Naphthylamin vgl. BECK, EBBINGHAUS, *B.* **39**, 3872. F: 50° (ZI.). Änderung des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 664; HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [N. F.] **64**, 728. Sublimierbar (ZI.). Mit Wasserdampf flüchtig (BALLÓ, *B.* **3**, 288). Kp_{760}: 300,8° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1211). D_{20}^{20}: 1,171 (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242); D_{25}^{25}: 1,1229; D_{50}^{50}: 1,1144; D_{100}^{100}: 1,1098 (PE., *Soc.* **69**, 1212). 100 ccm Wasser lösen ca. 0,167 g α-Naphthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (BALLÓ, *B.* **3**, 675). α-Naphthylamin ist mit blutroter Farbe in flüssigem Schwefeldioxyd leicht löslich (WALDEN, *B.* **32**, 2864). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (ZI.). Wärmetönung beim Lösen in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1027. Schmelzpunkte, Dichten und Dielektrizitätskonstanten der Gemische von α-Naphthylamin mit Naphthalin: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 718. $n_D^{51,0}$: 1,67034 (PERKIN, *Soc.* **91**, 308). Absorption der alkoh. Lösung im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 291. Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106; STILLMANN, SWAIN, *Ph. Ch.* **29**, 705. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1268,78 Cal., bei konstantem Druck: 1269,78 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **138**, 1039). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1245. Lichtelektrische Erscheinungen im α-Naphthylamindampf: STARK, *C.* **1909** II, 1110. Kathodenluminescenz: O. FISCHER, *C.* **1909** II, 1406; POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **18** II, 362. Die Dämpfe des α-Naphthylamins zeigen unter dem Einfluß von Teslaströmen bei atmosphärischem Druck blaue Luminescenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **28**, 724; *B.* **66**, 1730). Dielektrizitätskonstante von α-Naphthylamin und von seinen Gemischen mit Naphthalin: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 719. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 116. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 15°: $2,8 \times 10^{-10}$ (berechnet aus dem colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2137), bei 25°: $9,9 \times 10^{-11}$ (berechnet aus dem durch Verteilung zwischen Benzol und Wasser ermitteltem Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726). α-Naphthylamin reagiert nicht auf Lackmus (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 143). Reagiert bei der Titration in wäßrig-alkoholischer Lösung gegen Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Pikrinsäure in Benzol: VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1027. Geschwindigkeit der Absorption von Chlorwasserstoff: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 324.

Chemisches Verhalten.

Zum Verhalten unter physikalischen Einflüssen (Licht, Elektrizität) vgl. oben.

Einwirkung anorganischer Reagenzien. Beim Destillieren von α-Naphthylamin über PbO entsteht das asymm.-diang.-Dinaphthazin nebenstehender Formel (Syst. No. 3493) (SCHICHUTZKI, Ж. **6**, 246; *B.* **7**, 1454; vgl. WITT, *B.* **19**, 2794). Durch Erhitzen von α-Naphthylamin, gelöst in 88%iger Schwefelsäure, mit Eisenoxyd auf 100° erhält man 4.4'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (Syst. No. 1793) (REVERDIN, DE LA HARPE, *Ch. Z.* **16**, 1687). Beim Kochen von α-Naphthylamin mit Chromsäuregemisch entstehen α-Naphthochinon, Phthalsäure und ein brauner, unlöslicher Körper (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **12**, 2306). In der wäßr. Lösung der Naphthylaminsalze erzeugen Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Silbernitrat, Goldchlorid (PIRIA, *A.* **78**, 64). Platinchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Chromsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* **101**, 92), Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Natriumchlorid (WURSTER, *B.* **22**, 1911) einen azurblauen Niederschlag der bald purpurfarbig wird (PI.) [„Naphthamein" (PI.), „Oxynaphthamin" (SCH., *A.* **101**, 92); amorph (PI.), leicht löslich in Essigester, $CHCl_3$, CS_2 (SCH., *A.* **129**, 255); indifferent; wird durch SO_2 nicht verändert (SCH., *A.* **101**, 92)]. α-Naphthylamin reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72). α-Naphthylamin wird von Natrium in heißem Amylalkohol zu ar. Tetrahydro-α-naphthylamin (S. 1197) reduziert (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* **21**, 1789). Bei der Einw. von Brom auf α-Naphthylamin in konz. Salzsäure entsteht x-Brom-naphthylamin-(1) (F: 118,5°) (L. MICHAELIS, *B.* **26**, 2196). α-Naphthylamin gibt bei ½-stdg. Erhitzen mit Natriumamid und Naphthalin auf 230° Naphthylendiamin-(1.5), bei längerem Erhitzen bilden sich hierbei auch Naphthalin-hydride (SACHS, *B.* **39**, 3021). Wenn man eine Lösung von 5,6 g (1 Mol.-Gew.) Kaliumhydroxyd und 7,9 g (1 Mol.-Gew.) Natriumnitrit in 200 g Wasser bei 0° unter Rühren zu einer Lösung von 35,9 g (2 Mol.-Gew.) salzsaurem α-Naphthylamin in 2 l Wasser fließen läßt, erhält man 4-[Naphthalin-(1)-azo]-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) (A. MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2198; vgl. PERKIN, CHURCH, *A.* **129**, 108; LECCO, *B.* **7**, 1291; NIETZKI, GOLL, *B.* **18**, 298). Läßt man zu 2,3 g (1 Mol.-Gew.) α-Naphthylamin, gelöst mit 2,1 g konz. Salzsäure in 60 g Wasser, nach Zusatz von weiteren 3,1 g Säure und 30 g Eis, eine 20%ige gekühlte, schwach, aber deutlich mit Salzsäure angesäuerte Lösung von (1 Mol.-Gew.) Natriumnitrit fließen, so erhält man eine Lösung von α-Naphthalindiazoniumchlorid (Syst. No. 2196) (BÜLOW, SPRÖSSER,

B. **41**, 1687). In fester Form erhält man α-Naphthalindiazoniumchlorid, wenn man in eine Lösung von 2 g α-Naphthylamin in 20 g absol. Alkohol Chlorwasserstoff leitet, dann unter Kühlung 2,5 g Isoamylnitrit zugibt und das Filtrat mit Äther versetzt (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2057). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,35) auf α-Naphthylamin entsteht in heftiger Reaktion 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) (BALLÓ, *Z.* **1870**, 51). Läßt man auf eine Lösung von 1 Tl. α-Naphthylamin in 10 Tln. konz. Schwefelsäure 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,42), gelöst in der doppelten Menge konz. Schwefelsäure, unter guter Kühlung einwirken, so erhält man 4-Nitro-, 5-Nitro- und 8-Nitro-naphthylamin-(1) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **63**, 1055). Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit der äquimolekularen Menge konz. Schwefelsäure auf 180—200° entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1948; vgl. WITT, *B.* **19**, 56). Ebendiese Säure bildet sich aus α-Naphthylamin auch beim Erhitzen mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130° (WITT, *B.* **19**, 578 Anm. 2) sowie beim Erhitzen mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure (WITT, *B.* **19**, 57). Bei längerem Erhitzen von α-Naphthylamin mit (5 Tln.) konzentrierter (95—96%iger) Schwefelsäure auf 125—130° verschwindet die Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) und wird durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) und weiterhin auch durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) ersetzt (ERDMANN, *A.* **275**, 193, 200, 205); gleichzeitig entsteht bei diesem Verfahren in erheblicher Menge Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Syst. No. 1924) (ERDMANN, *A.* **275**, 196, 221). Bei vorsichtigem Sulfurieren von α-Naphthylamin mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) und Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* **7**, 1368; vgl. WITT, *B.* **19**, 581). Bei der Sulfurierung des α-Naphthylamins mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure bei höherer Temperatur erhält man Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) und Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* **1**, 407; ERDMANN, *A.* **275**, 217, 220; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 94). Sulfuriert man salzsaures α-Naphthylamin mit rauchender Schwefelsäure (20—25% SO_3) bei Eiskälte, so entsteht vorzugsweise Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (WITT, *B.* **19**, 578; MAUZELIUS, *B.* **20**, 3401) neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (SCHULTZ, *B.* **20**, 3161). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 3 Mol.-Gew. α-Naphthylamin in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung erhält man α-Naphthyl-sulfamidsäure $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_3H$ (S. 1254) (DE RUIJTER DE WILDT, *R.* **23**, 184; vgl. TOBIAS, D. R. P. 79132; *Frdl.* **4**, 527). Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit Sulfamidsäure bis zur eben beginnenden Trübung (85—95°) erhält man α-Naphthylsulfamidsäure (DE R. DE W., *R.* **23**, 183); bei 180—185° bilden sich Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) und daneben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (DE R. DE W., *R.* **23**, 178). Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Arsensäure auf 170—200° (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1676) oder beim Erhitzen von arsensaurem α-Naphthylamin mit ca. der halben Menge α-Naphthylamin auf 200° (O. ADLER, R. ADLER, *B.* **41**, 934; W. ADLER, D. R. P. 205775; *C.* **1909** I, 881) entsteht Naphthylamin-(1)-arsinsäure-(4) (Syst. No. 2325). Beim Erhitzen von salzsaurem, schwefelsaurem oder phosphorsaurem α-Naphthylamin mit Wasser im Autoklaven auf ca. 200° erhält man α-Naphthol (Höchster Farbw., D. R. P. 74879, 76595; *Frdl.* **3**, 422, **4**, 518). Bei dieser Reaktion kann die Mineralsäure durch eine Lösung von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid ersetzt werden (H. F., D. R. P. 76595). Beim Erhitzen mit ungelöstem Zinkchlorid oder Calciumchlorid im Druckrohr auf 280° wird α-Naphthylamin zum Teil unter Bildung von NH_3 und α.α-Dinaphthylamin zersetzt (BENZ, *B.* **16**, 15).

Einwirkung organischer Reagenzien. Beim Durchleiten von Methylchlorid durch α-Naphthylamin bei 150—180° entsteht neben α.α-Dinaphthylamin Methyl-α-naphthylamin (LANDSHOFF, *B.* **11**, 638, 641). Durch Erhitzen von α-Naphthylamin, gelöst in Methylalkohol, mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid im Druckrohr auf 100° entsteht ausschließlich Dimethyl-α-naphthylamin (LAN., *B.* **11**, 643). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Methylenchlorid im Druckrohr auf 220—230° (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **89**, 1390) oder erhitzt man 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Methylenjodid und überschüssigem trocknem Kaliumcarbonat im offenen Gefäß auf 150—160° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 288), so entsteht das Dibenzoacridin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3094). Durch 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylidenchlorid mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin im Druckrohr auf 220—230° erhält man das ms-Methyl-dibenzoacridin nebenstehender Formel (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **89**, 1393). Beim Erhitzen von 100 g α-Naphthylamin mit 33 g Äthylenbromid auf 130° bilden sich N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin (S. 1251) und 1.4-Di-α-naphthyl-piperazin (Syst. No. 3460) (BISCHOFF, *B.* **37**, 4356). α-Naphthylamin gibt mit Pentamethylendibromid (Bd. I, S. 131) in Chloroform N.N'-Di-α-naphthyl-pentamethylendiamin (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 856). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin unter Zusatz von Naphthalin bildet sich ms-Phenyl-dibenzoacridin (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **89**, 1395).

CH
N

CH_3
C
N

Nitrobenzol liefert bei der Einw. auf α-Naphthylamin in Gegenwart von Natrium ein Produkt, das bei der Zersetzung mit Wasser Benzol-azoxy-α-naphthalin (Syst. No. 2210) gibt (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** I, 481). In analoger Weise erhält man aus α-Naphthylamin und α-Nitro-naphthalin α-Azoxynaphthalin (Syst. No. 2210) (AN., MA.). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthylamin, salzsaurem α-Naphthylamin und α-Nitronaphthalin im Druckrohr auf 190—220° entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{18}N_2$(?) („Trinaphthylendiamin", S. 1221) (SALZMANN, WICHELHAUS, *B.* **9**, 1107).

Beim Erhitzen von 3 Tln. α-Naphthylamin mit 3 Tln. Methylalkohol und 4 Tln. Zinkchlorid im Druckrohr auf 180—200° entsteht Methyl-α-naphthyl-äther (Bd. VI, S. 606), neben etwas α-Naphthol (HANTZSCH, *B.* **13**, 1347). Durch Erhitzen von salzsaurem α-Naphthylamin mit Methylalkohol im Druckrohr auf 180° erhält man Dimethyl-α-naphthylamin (HANTZSCH, *B.* **13**, 1348). Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit α-Naphthol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 412) oder mit α-Naphthol und Calciumchlorid, das zweckmäßig noch etwas Wasser enthält (BENZ, *B.* **16**, 17) wird α.α-Dinaphthylamin gebildet. Kondensation von α-Naphthylamin mit α.α-Dinaphthylcarbinol in siedendem Eisessig: SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2391. Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von α-Nitro-naphthalin (SKRAUP, *M.* **2**, 163), von Nitrobenzol (SKRAUP, COBENZL, *M.* **4**, 460; BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2473; HAID, *M.* **27**, 319) oder von Arsensäure (CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] **57**, 68; vgl. HAID, *M.* **27**, 319) bildet sich 7.8-Benzochinolin (α-Naphthochinolin) (Syst. No. 3088).

Erwärmt man α-Naphthylamin in 50%/₀igem Alkohol mit einer Lösung der äquimolekularen Menge Formaldehyd-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 578) auf 50°, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 1226) (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2808). Versetzt man α-Naphthylamin, in verd. Salzsäure gelöst, bei 80° mit Natriumdisulfitlösung und gibt dann Formaldehydlösung hinzu, so erhält man die Verbindung $H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$ (Syst. No. 1793) (GEIGY & Co., D. R. P. 148760; *Frdl.* **7**, 81; *C.* **1904** I, 555). α-Naphthylamin liefert beim Erhitzen mit Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) und β-Naphthol das Dibenzoacridin (F: 228° korr.) der Formel I (Syst. No. 3094) (ULLMANN, FETVADJIAN,

I. [Strukturformel: CH, N] II. [Strukturformel: N, CH₃]

B. **39**, 1029). Erhitzen von α-Naphthylamin mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und roher Salzsäure auf 100—110° liefert das Methylbenzochinolin der Formel II (Syst. No. 3088) (DÖBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1711). α-Naphthylamin gibt in trocknem Äther mit Chloral in trocknem Ligroin das Chloral-α-naphthylamin $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (S. 1227) (RÜGHEIMER, *B.* **39**, 1662). Leitet man in eine auf 50° erwärmte wäßrige Suspension von α-Naphthylamin überschüssiges Schwefeldioxyd ein und versetzt die erhaltene Lösung mit Benzaldehyd, so entsteht die Verbindung $C_{17}H_{17}O_4NS$ (S. 1227) (PAPASOGLI, *A.* **171**, 137). α-Naphthylamin gibt mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd-Natriumdisulfitlösung

III. [Strukturformel: C_6H_5, C, N] IV. [Strukturformel: C_6H_5, CH, NH]

und Wasser bei 50—60° Benzal-α-naphthylamin (S. 1227) (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2812). Beim Erhitzen von Benzaldehyd, α-Naphthylamin und α-Naphthol bildet sich das Phenyldibenzoacridin der Formel III (Syst. No. 3098) (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **99**, 1395). Durch Erhitzen des Einwirkungsproduktes von Benzaldehyd auf α-Naphthylamin mit β-Naphthol entsteht das Phenyldibenzoacridindihydrid der Formel IV (Syst. No. 3097), das durch Brom in essigsaurer Lösung zu dem entsprechenden Phenyldibenzoacridin (Syst. No. 3098) oxydiert wird (ULLMANN, FETVADJIAN, *B.* **39**, 1030). Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit der doppelten Menge α-Naphthylamin unter Zusatz von Alkohol im Druckrohr auf 150—170° bildet sich das Nitrophenylbenzoacridin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3095) (ULLMANN, ERNST, *B.* **39**, 304). Benzalacetophenon reagiert mit α-Naphthylamin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_7 \cdot N[CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 1873) (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 352). Beim Erwärmen

[Strukturformel: C_6H_5, C, N, NO_2]

äquimolekularer Mengen Glyoxal-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 760) und α-Naphthylamin in

wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad entsteht das Natriumsalz der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3116) (HINSBERG, *B.* **21**, 116; vgl. HI., *B.* **41**, 1368).

$C_{10}H_6<^{CH}_{NH}>C \cdot O \cdot SO_2H$

Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (α-Nitroso-β-naphthylamin) (Bd. VII, S. 717) liefert beim Erhitzen mit α-Naphthylamin und salzsaurem α-Naphthylamin auf 100—110° asymm. diang.-Dinaphthazin (Formel I) (Syst. No. 3493) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **255**, 147). Besser erhält man diese Verbindung beim Kochen obiger Bestand-

I. II. $\cdot NH_2$

teile in alkoh. Lösung (O. FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 351; O. FI., JUNK, *B.* **26**, 183). Daneben entsteht immer, und wenn man bei niederer Temperatur — in siedendem Methylalkohol — arbeitet als Hauptprodukt, das Amino-symm.-diang.-dinaphthazin der Formel II (Syst. No. 3725) (O. FISCHER, ALBERT, *B.* **28**, 2089, 2090).

Beim Kochen von Benzoin (Bd. VIII, S. 167) mit α-Naphthylamin unter Zusatz von salzsaurem α-Naphthylamin entsteht das Diphenylbenzoindol (Diphenyl-α-naphthindol) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3095) (JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 896).

$C \cdot C_6H_5$ NH $C \cdot C_6H_5$

Beim Kochen von α-Naphthylamin mit überschüssiger verdünnter Ameisensäure entsteht Formyl-α-naphthylamin (α-Formnaphthalid) (S. 1229) (TOBIAS, *B.* **15**, 2447). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von α-Naphthylamin und Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) auf dem Wasserbad bildet sich N.N′-Di-α-naphthylformamidin (S. 1230) (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1148). Formamid liefert mit der äquimolekularen Menge α-Naphthylamin in Eisessiglösung α-Formnaphthalid (HIRST, COHEN, *Soc.* **67**, 830). Kochen von α-Naphthylamin mit Eisessig liefert Acetyl-α-naphthylamin (α-Acetnaphthalid) (LIEBERMANN, *A.* **183**, 229). Geschwindigkeit der Acetylierung von α-Naphthylamin mit Eisessig im zugeschmolzenen Gefäß bei 210°: CYBULSKI, Ж. **35**, 219; *C.* **1903** II, 43. α-Acetnaphthalid entsteht auch beim Schütteln von α-Naphthylamin in 50%iger Essigsäure mit Essigsäureanhydrid (PINNOW, *B.* **33**, 418) oder beim Versetzen von α-Naphthylamin in Benzollösung mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Bei 1-stdg. Kochen von α-Naphthylamin mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid bilden sich 14,7% Acetyl-α-naphthylamin und 75% Diacetyl-α-naphthylamin (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 539; vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1803). Läßt man auf ein Gemisch von 6 Mol.-Gew. α-Naphthylamin und 3 Mol.-Gew. Acetylchlorid 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid einwirken, so erhält man N.N′-Di-α-naphthyl-acetamidin (S. 1232) (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 415; *Z.* **1866**, 163). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthylamin und Acetamid erhält man α-Acetnaphthalid (KELBE, *B.* **16**, 1200). Beim Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem α-Naphthylamin im Druckrohr auf 160—170° entsteht N-α-Naphthyl-acetamidin (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1757). Bei der Einw. von Thioessigsäure auf α-Naphthylamin wird α-Acetnaphthalid erhalten (PAWLEWSKI, *B.* **35**, 111). Beim Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit α-Naphthylamin bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer in Amylalkohol (ULLMANN, RASETTI, *A.* **355**, 348) oder beim Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit α-Naphthylamin und Wasser in Gegenwart von etwas Kupfer (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *Frdl.* **7**, 122; *C.* **1903** II, 1097) entsteht N-α-Naphthyl-anthranilsäure (Syst. No. 1894). α-Naphthylamin liefert beim Erhitzen mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure auf 140—150° Oxalsäure-mono-α-naphthylamid (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1839). Durch Erhitzen von oxalsaurem α-Naphthylamin auf ca. 200° erhält man Oxalsäure-bis-α-naphthylamid, neben α-Formnaphthalid (ZININ, *A.* **108**, 228). Kocht man α-Naphthylamin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester, so erhält man α-Naphthyl-oxamidsäure-äthylester (S. 1234) (BALLÓ, *B.* **6**, 248). Erhitzt man dagegen 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester und wenig 90%igem Alkohol 2—3 Stdn. im geschlossenen Rohr im Wasserbad, so entsteht das α-Naphthylaminsalz der α-Naphthyl-oxamidsäure (S. 1234) (B., *B.* **6**, 247). Dicyan (Bd. II, S. 549) reagiert mit α-Naphthylamin bei mehrwöchigem Stehen in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Bildung von Oxalsäure-bis-α-naphthylamidin („Cyan-α-naphthylamin") (S. 1235) (NORDENSKJÖLD, *Öf. Sv.* **1889**, 391). Durch 5—6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin zu gelindem Sieden entsteht Malonsäure-bis-α-naphthylamid (WHITELEY, *Soc.* **83**, 40). Kocht man Malonsäure-diäthylester mit der 5-fachen Menge α-Naphthylamin mehrere Stunden, so resultiert Malonsäure-α-naphthylimid $H_2C<^{CO}_{CO}>N \cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 3201) (R. MEYER, v. LUTZAU, *A.* **347**, 23).

Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Brombernsteinsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin auf dem Wasserbade entsteht [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-diäthylester (S. 1248), bei längerem Erhitzen mit 4 Mol.-Gew. α-Naphthylamin auf 140—150° erhält man [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-äthylester-α-naphthylamid (S. 1253) und [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-bis-α-naphthylamid (S. 1253) neben etwas [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-diäthylester (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 965). α-Naphthylamin gibt mit Acetoncyanhydrin in Äther α-[α-Naphthylamino]-isobuttersäure-nitril (S. 1247); dieselbe Verbindung entsteht auch aus salzsaurem α-Naphthylamin mit Aceton und Kaliumcyanid in Ligroin oder Benzol (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1007; vgl. MULDER, *R.* **26**, 181). Erhitzt man Citronensäure mit 1 bis 3 Mol.-Gew. α-Naphthylamin mehrere Stunden auf 140—150°, so erhält man Citronensäure-α-naphthylimid-α-naphthylamid $C_{10}H_7 \cdot N \langle {CO \cdot CH_2 \atop CO \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7}$ (Syst. No. 3372), das durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin auf 150—170° in Citronensäure-tris-α-naphthylamid (S. 1249) übergeht (HECHT, *B.* **19**, 2616, 2617). Beim Erhitzen von saurem traubensaurem α-Naphthylamin auf 190—195° entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{18}O_3N_2$ (S. 1221) (WENDE, *B.* **29**, 2720). Bei der Destillation von — nicht näher beschriebenem — schleimsauren α-Naphthylamin bildet sich N-α-Naphthyl-pyrrol (Syst. No. 3048) (PICTET, LONG, *B.* **37**, 2795). Bei der Einw. äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf α-Naphthylamin in kalter ätherischer oder siedender alkoholischer Lösung bildet sich die Phenylbenzochinolincarbonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3268) (DÖBNER, KUNTZE, *A.* **249**, 110). Durch Erhitzen von α-Phenacylacetessigsäureäthylester (Bd. X, S. 820) mit der äquimolekularen Menge α-Naphthylamin auf 130° im Druckrohr und Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali erhält man 1-α-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3259) (LEDERER, PAAL, *B.* **19**, 2598). Bei der Kondensation von α-Naphthylamin mit Diacetbernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 841) entsteht 1-α-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3276) (KNORR, *A.* **236**, 307).

Durch Erhitzen von Sulfoessigsäure mit 2½ Mol.-Gew. α-Naphthylamin auf 190° bis 200° erhält man das α-Naphthylaminsalz des Sulfoessigsäure-α-naphthylamids (S. 1251) (STILLICH, *J. pr.* [2] **74**, 56).

Beim Erhitzen von salzsaurem α-Naphthylamin mit Anilin im Druckrohr auf 280° (GIRARD, VOGT, *C. r.* **73**, 627) oder auch schon auf 240° (STREIFF, *A.* **209**, 152) sowie beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit salzsaurem Anilin im Druckrohr auf 280—300° (GIRARD, VOGT, *Bl.* [2] **18**, 68) erhält man Phenyl-α-naphthylamin. α-Naphthylamin kondensiert sich in Gegenwart von Eisessig mit Benzalanilin zu einer Verbindung $C_{48}H_{34}N_2$ (S. 1221) (MAYER, *C. r.* **139**, 1612). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Nitroso-dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem α-Naphthylamin in Gegenwart von viel Anilin auf dem Wasserbade bilden sich das Dimethylamino-[dimethylamino-anilino]-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat der Formel I (Syst. No. 3754) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 323; vgl. *A.* **266**, 223) neben Amino-dimethylamino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat der Formel II (Syst. No. 3754) (O. FISCHER, HEPP, *Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie* **1**, 437; *C.* **1902** II, 804). Durch Verschmelzen von 3-Nitro-4-methylamino-toluol mit α-Naphthylamin, salzsaurem α-Naphthylamin und Zinkchlorid bei 170—180° gewinnt man das Amino-methyl-ang.-naphthophenazin-chlormethylat der nebenstehenden Formel (Methyleurhodin; Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 79960; *Frdl.* **4**, 390). Diese Verbindung entsteht auch durch gemeinsame Oxydation von α-Naphthylamin und 3-Amino-4-methylamino-toluol in verd. Salzsäure mit Natriumdichromat (BAYER & Co., D. R. P. 88365; *Frdl.* **4**, 395). Durch Verschmelzen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem 1.4-Diamino-naphthalin mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin unter Zusatz eines gelinde wirkenden Oxydationsmittels wie z. B. 4-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(1) bei 130—140° erhält man Magdalarot (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3758) (WITT, D. R. P. 40868; *Frdl.* **1**, 276). Erwärmt man 4.4'-Bis-dimethylamino-α-amino-diphenylmethen (Leukoauramin) mit der äquimolekularen Menge α-Naphthylamin in 90%iger Essigsäure auf dem Wasserbade, so erhält man Bis-[4-dimethylamino-

phenyl]-[4-amino-naphthyl-(1)]-methan $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$ (Syst. No. 1811) (KERN & SANDOZ, D. R. P. 68144; *Frdl.* **3**, 141). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol und salzsaurem α-Naphthylamin in 75%iger Essigsäure erhält man den Farbstoff Nilblau A (s. bei dessen Leukoverbindung, dem 9-Amino-2-diäthylamino-ang.-β.α-naphthophenoxazin nebenstehender Formel, Syst. No. 4370) (MÖHLAU, UHLMANN, *A.* **289**, 115; vgl. Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 45268; *Frdl.* **2**, 173). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Syst. No. 1859) und α-Naphthylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade entsteht N-α-Naphthyl-leukauramin $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 1804) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 367). Nimmt man diese Reaktion bei Gegenwart von Salzsäure vor, so resultiert Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-amino-naphthyl-(1)]-methan $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$ (Syst. No. 1811) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27032; *Frdl.* **1**, 75; NOELTING, *B.* **37**, 1908). Erhitzt man α-Naphthylamin mit Sulfanilsäure (BAYER & Co., D. R. P. 75319; *Frdl.* **3**, 428) oder mit Naphthionsäure (BAYER & Co., D. R. P. 77118; *Frdl.* **3**, 429) auf ca. 190°, so entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923).

$H_2N\cdot$ [Naphthophenoxazin: NH, O] $\cdot N(C_2H_5)_2$

Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Azobenzol und 70—80%iger Schwefelsäure auf 70—90° entsteht neben reichlichen Mengen Benzidins eine in verd. Schwefelsäure leicht lösliche, diazotierbare Base, aus welcher substantive Baumwollfarbstoffe gewonnen werden können (WEINSCHENK, *C.* **1905** II, 584). Verschmilzt man 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) mit salzsaurem α-Naphthylamin unter Zusatz von α-Naphthylamin als Lösungsmittel bei 140° (WITT, *B.* **13**, 1119) oder unter Zusatz von Phenol als Lösungsmittel bei ca. 130° (WITT, *B.* **19**, 442), so erhält man das salzsaure Salz des 9-Amino-3-methyl-ang.-naphthophenazins (Eurhodin, Syst. No. 3722) (s. nebenstehende Formel) (vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 71665; *Frdl.* **3**, 354). Beim Verschmelzen von salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) mit salzsaurem α-Naphthylamin und viel Anilin entstehen 4 Verbindungen, die als salzsaure Salze isoliert wurden, das Amino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat der Formel I (salzsaures Naphthindulin, Syst. No. 3725), das analog konstituierte Anilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlor-

$H_2N\cdot$ [Naphthophenazin: N, N] $\cdot CH_3$

I. $H_2N\cdot$ [Dinaphthazin: N, N(Cl)(C_6H_5)]

II. $H_2N\cdot$ [Dinaphthazin: N, N(Cl)(C_6H_5)] $\cdot NH\cdot C_6H_5$

phenylat (salzsaures Phenylnaphthindulin, Syst. No. 3725), das Amino-anilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat der Formel II (salzsaures Anilinonaphthindulin, Naphthylviolett, Syst. No. 3758) und das analog konstituierte Dianilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (Naphthylblau, Syst. No. 3758) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 331).

Beim Mischen einer wäßr. Benzoldiazoniumnitratlösung mit alkoh. α-Naphthylaminlösung bildet sich 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) (GRIESS, *A.* **137**, 60).

Durch Erhitzen von Polyglykolid (s. bei Glykolid, Syst. No. 2759) mit α-Naphthylamin entsteht Glykolsäure-α-naphthylamid (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 67). Bei der Einw. von Pyridin und Bromcyan auf α-Naphthylamin erhält man das bromwasserstoffsaure Salz des 1-α-Naphthylamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-α-naphthylimide $C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (S. 1228) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 129; vgl. Kö., *J. pr.* [2] **70**, 22, 52; ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 340). Cyanurchlorid $ClC\langle\begin{smallmatrix}N\cdot CCl\\N:CCl\end{smallmatrix}\rangle N$ (Syst. No. 3799) gibt in trocknem Äther mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin 4.6-Dichlor-2-α-naphthylamino-triazin (bezw. desmotrope Form) (Syst. No. 3873), mit 4 Mol.-Gew. α-Naphthylamin 6-Chlor-2.4-bis-α-naphthylamin-triazin (bezw. desmotrope Form) (Syst. No. 3888) (FRIES, *B.* **19**, 243).

Verwendung.

α-Naphthylamin wird als Komponente für Azofarbstoffe benutzt, z. B. für die Herstellung von Autolrot (Syst. No. 2120, *Schultz, Tab.* No. 106), Palatinrot (*Schultz, Tab.* No. 109), Echtrot (*Schultz, Tab.* No. 112), Chromotrop 10 B (*Schultz, Tab.* No. 114), Palatinschwarz (*Schultz, Tab.* No. 220), Jetschwarz (*Schultz, Tab.* No. 263), Naphthylaminschwarz (*Schultz, Tab.* No. 266), Anthracitschwarz (*Schultz, Tab.* No. 267), Naphthylblauschwarz (*Schultz, Tab.* No. 268), Naphtholschwarz (Syst. No. 2160, *Schultz, Tab.* No. 272), Diaminogenblau (*Schultz, Tab.* No. 273), Diamantschwarz (*Schultz, Tab.* No. 275), Janusbraun (*Schultz, Tab.* No. 435). Über weitere Verwendung des α-Naphthylamins zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 105, 107, 108, 110, 111, 113, 241, 243, 244, 256, 257, 258, 261, 262,

265, 269, 274, 276, 278, 290, 382, 432, 441, 442, 443, 446, 447, 450, 451, 452, 456, 459, 460. α-Naphthylamin dient ferner zur Herstellung des Oxazinfarbstoffs Nilblau A (Syst. No. 4370, *Schultz, Tab.* No. 653), der Azinfarbstoffe Indulinscharlach (*Schultz, Tab.* No. 671), Naphthylblau (Syst. No. 3758, *Schultz, Tab.* No. 693) und Magdalarot (Syst. No. 3758, *Schultz, Tab.* No. 694), sowie zur Fabrikation von Zwischenprodukten wie α-Naphthol und α-Naphthylaminsulfonsäuren.

Analytisches.

Farbreaktionen. Färbung mit Oxydationsmitteln s. S. 1213. Die Lösung von α-Naphthylamin in Alkohol oder Eisessig wird auf Zusatz von wenig salpetrigsäurehaltigem Alkohol gelb; auf Zusatz von etwas Salzsäure zu dieser Lösung entsteht eine rötliche, bei Gegenwart größerer Mengen Base intensiv violett- bis fuchsinrote Färbung (Unterschied von β-Naphthylamin) (LIEBERMANN, *A.* **183**, 265 Anm.). α-Naphthylamin gibt mit alkoh. Thalliumchlorid eine tiefviolette Lösung, welche langsam einen violetten Niederschlag abscheidet; beim Vermischen der salzsauren Lösungen entsteht eine vorübergehende grüne Färbung und schließlich ein Niederschlag von Thalliumoxyd (RENZ, *B.* **35**, 1114).

Zur quantitativen Bestimmung von α-Naphthylamin titriert man es mit Salzsäure und Natriumnitrit in sehr verd. Lösung und kuppelt mit einer genau bestimmten Menge SCHAEFFER-Salz (Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)) (G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1926], S. 195).

Additionelle Verbindungen des α-Naphthylamins.

Verbindung mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2 = C_{10}H_9N + C_6H_2O_4N_2Cl_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und α-Naphthylamin in Äther + Alkohol (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **89**, 589). Braunrote Nadeln. F: 95°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Geht beim Kochen mit Alkohol in 4.6-Dinitro-1.3-di-α-naphthylamino-benzol über. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol (Bd. V, S. 271) $C_{16}H_{12}O_6N_4 = C_{10}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von α-Naphthylamin und 1.3.5-Trinitrobenzol in siedendem Alkohol oder Benzol (SU., *Soc.* **79**, 526). Beim Kochen von salzsaurem α-Naphthylamin und 1.3.5-Trinitro-benzol mit Wasser (SU.). Aus dem α-Naphthylaminsalz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure durch Kochen mit Alkohol oder durch vorsichtiges Erhitzen auf 145—150° (SU.). Rote Prismen. Schmilzt bei 214° zu einer tiefroten Flüssigkeit (SU.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (SU.). Kann wiederholt aus Alkohol, Benzol oder Eisessig umkrystallisiert werden, ohne in die Komponenten zu zerfallen; wird durch Mineralsäuren in der Hitze schnell gespalten (SU.). Läßt sich durch Behandlung mit Äthyljodid und MgO äthylieren (HIBBERT, SU., *Soc.* **83**, 1341). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht zunächst eine Verbindung von α-Acetnaphthalid mit 1.3.5-Trinitro-benzol (F: 140,5°); dann erfolgt Spaltung unter Bildung von 1.3.5-Trinitro-benzol und Diacetyl-α-naphthylamin (SU.). Läßt sich nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode benzoylieren (H., SU.). — Verbindung mit 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol (Pikrylchlorid) (Bd. V, S. 273) $C_{16}H_{11}O_6N_4Cl = C_{10}H_9N + C_6H_2O_6N_3Cl$. *B.* Aus Pikrylchlorid und α-Naphthylamin in Alkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 109). Verfilzte rotbraune Nadeln. Sintert bei 110,5—111,5° zu einer hellrotgelben Masse und beginnt bei ca. 180° unter Zersetzung zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Amylalkohol, sehr wenig in Ligroin, sonst leicht löslich. Aus den Lösungen scheiden sich bald Pikryl-α-naphthylamin und salzsaures α-Naphthylamin ab. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 120° unter Bildung von Pikryl-α-naphthylamin, Pikrylchlorid und salzsaurem α-Naphthylamin. — Verbindung mit 2.4-Dichlor-1.3.5-trinitro-benzol (Bd. V, S. 275) $C_{16}H_{10}O_6N_4Cl_2 = C_{10}H_9N + C_6HO_6N_3Cl_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-1.3.5-trinitro-benzol und α-Naphthylamin in Äther + Alkohol (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **89**, 591). Hellbraunrote Nadeln. F: 126—127°. Leicht löslich in Äther und Benzol. — Verbindung mit 2.4.6-Trichlor-1.3.5-trinitro-benzol (Bd. V, S. 275) $C_{22}H_9O_{12}N_7Cl_6 = C_{10}H_9N + 2C_6O_6N_3Cl_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-1.3.5-trinitro-benzol und α-Naphthylamin in Benzol (SU., PI., *Soc.* **89**, 592). Dunkelbraune Platten (aus Benzol oder Äther). F: 149° bis 150°. Wird von verd. Säuren leicht zersetzt. — Verbindung mit 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol (Bd. V, S. 344) $C_{17}H_{14}O_4N_3Cl = C_{10}H_9N + C_7H_5O_4N_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung der Komponenten mit Natriumacetat am Rückflußkühler (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2507). Orangefarbene Nadeln. F: 98°. Wird durch Salzsäure in der Kälte zerlegt. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) $C_{17}H_{14}O_6N_4 = C_{10}H_9N + C_7H_5O_6N_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin und 2.4.6-Trinitro-toluol in alkoh. Lösung (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 530). Dunkelrote Nadeln. F: 141,5°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Ligroin. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 360) $C_{18}H_{16}O_6N_4 = C_{10}H_9N + C_8H_7O_6N_3$. *B.* Aus den Komponenten in alkoh. Lösung (SCHULTZ, *B.* **42**, 2636). Weinrote Blättchen (aus Alkohol). F: 72—73°. — Verbindung mit Pikrinsäuremethyläther (Bd. VI, S. 288) $C_{17}H_{14}O_7N_4 = C_{10}H_9N + C_7H_5O_7N_3$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol-

Lösung durch Zusatz von Benzin (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 532). Dunkelrote Nadeln. F: 75°. — Verbindung mit Pikrinsäureäthyläther (Bd. VI, S. 290) $C_{18}H_{16}O_7N_4 = C_{10}H_9N + C_8H_7O_7N_3$. *B.* Aus den Komponenten in Benzollösung durch Hinzufügen von Benzin (SU., *Soc.* **79**, 532). Ziegelrote Nadeln. F: 79,5°. Wird durch Alkohol oder Essigsäure in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 417) $C_{19}H_{16}O_8N_4 = C_{10}H_9N + C_9H_7O_8N_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin (0,5 g) und 2.4.6-Trinitro-benzoesäure-äthylester (1 g) in alkoh. Lösung (SU., *Soc.* **79**, 531). F: 135° bis 136°. Leicht löslich in CS_2 und Ligroin. Essigsäure oder Mineralsäuren, auch siedender Alkohol spalten die Verbindung. — Verbindung mit Pikramid (S. 763) $C_{16}H_{13}O_6N_5 = C_{10}H_9N + C_6H_4O_6N_4$. *B.* Aus den Komponenten in alkoholischer oder Benzol-Lösung (SU., *Soc.* **79**, 532) oder in Eisessig (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3092). Purpurfarbene Nadeln. F: 203° (S.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (S.). Wird durch CS_2 oder Eisessig in der Hitze z. T. zersetzt (S.). — Verbindung mit Pikrylanilin (S. 765) $C_{22}H_{17}O_6N_5 = C_{10}H_9N + C_{12}H_8O_6N_4$. *B.* Aus Pikrylanilin und α-Naphthylamin in Benzol (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **89**, 593). Braunrote Krystalle. F: 87°. Wird von Alkohol und Äther zersetzt. — Verbindung mit Methyl-pikryl-nitrosamin (S. 770) $C_{24}H_{19}O_{14}N_{11} = C_{10}H_9N + 2C_7H_5O_7N_5$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol oder Benzol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 104). Fast schwarze stahlglänzende Nadeln. F: 120,5—121°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, reichlich in heißem Chloroform und Benzol, leicht in Aceton und Eisessig. Die blaß olivgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasser dunkelkirschrot. Wird leicht dissoziiert. Spaltet sich durch Erwärmen mit Alkoholen unter Bildung von Pikryl-α-naphthylamin, Methyl-pikryl-nitrosamin, Methylalkohol und Stickstoff.

Salze des α-Naphthylamins.

$C_{10}H_9N + HCl$. Nadeln. Löslich in Alkohol und Äther; sublimierbar (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 147). 100 ccm Wasser von 20° lösen 3,767 g (YOUNG, CLARK, *Soc.* **71**, 1200 Anm.). — $C_{10}H_9N + HBr$. In Wasser schwer löslich (SCHIFF, *A.* **101**, 91). — $2C_{10}H_9N + H_2SO_4 + 2H_2O$ (WILLM, SCHÜTZENBERGER, *J.* **1858**, 357). Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 145). — $C_{10}H_9N + HO \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3164). — $2C_{10}H_9N + H_2S_2O_3$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (WAHL, *Bl.* [3] **27**, 1221). — $2C_{10}H_9N + 5WO_3 + 3H_2O$ (TSCHILIKIN, *B.* **42**, 1302). — $C_{10}H_9N + H_3PO_4$. Nädelchen (aus siedendem Wasser). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 280).

Salz der Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) $C_{10}H_9N + C_2H_3O_2Cl$. F: 90° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **22**, 1807), 93—94° (DACCOMO, *J.* **1884**, 1385). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Ligroin. — Salz der Dichloressigsäure (Bd. II, S. 202) $C_{10}H_9N + C_2H_2O_2Cl_2$. F: 142—143° (DA.). — Salz der Trichloressigsäure (Bd. II, S. 206) $C_{10}H_9N + C_2HO_2Cl_3$. F: 159° (DA.). — Salze der Oxalsäure (Bd. II, S. 502): Neutrales Salz $2C_{10}H_9N + C_2H_2O_4$. Schmale Blättchen (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 147). — Saures Salz $C_{10}H_9N + C_2H_2O_4$. Warzen. Löslich in Wasser und Alkohol (ZI., *J. pr.* [1] **27**, 147). — Salz der Citraconsäure (Bd. II, S. 768) $C_{10}H_9N + C_5H_6O_4$. Nadeln (aus Benzol). F: 99° (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* **9**, 285). — Salz der Weinsäure (Bd. III, S. 481). Krystalle. F: 172° (Zers.) (MINGUIN, WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 980). — Salz der Dibrombrenztraubensäure (Bd. III, S. 624) $C_{10}H_9N + C_3H_2O_3Br_2$. F: 109° (DACCOMO). — Salz des Phenols (Bd. VI, S. 110) $C_{10}H_9N + C_6H_6O$. Nadeln (aus Benzin). F: 30,1° (DYSON, *Soc.* **43**, 468). Disoziiert bei ca. 85° (BECK, EBBINGHAUS, *Ph. Ch.* **58**, 437). — Salz des 2.4.6-Trinitrophenols (Bd. VI, S. 265), α-Naphthylamin-pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Prismen (aus Alkohol) (SMOLKA, *M.* **9**, 923); amorphes gelbes Pulver (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1027). F: 161° (Zers.) (SMO.), 182—183° (Schwärzung) (VI., ÉV.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 1114,5 Tln. Wasser und bei 20° in 24,82 Tln. 95%/igem Alkohol (SMO.). 100 ccm Benzol lösen bei 24° 0,15 g (VI., ÉV.). — Salz des Brenzcatechins (Bd. VI, S. 759) $2C_{10}H_9N + C_6H_6O_2$. Erstarrungspunkt: 43,4° (PHILIP, SMITH, *Soc.* **97**, 1739). — Salz des Resorcins (Bd. VI, S. 796) $C_{10}H_9N + C_6H_6O_2$. Erstarrungspunkt: 65,05° (PH., SMI., *Soc.* **97**, 1745). — Salz der m-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) $C_{10}H_9N + C_7H_5O_4N$. Nadeln (aus Benzol). F: 105—106° (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 594). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 417) $C_{10}H_9N + C_7H_3O_8N_3$. Nadeln. F: 197° (LL., SU., *Soc.* **75**, 588). — Salz des inaktiven Zimtsäuredibromids (Bd. IX, S. 518) $C_{10}H_9N + C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 115°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (HIRSCH, *B.* **27**, 886). — Salz der Phthalsäure $C_{10}H_9N + C_8H_6O_4$. Tafeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 159—160° (GRAEBE, *B.* **29**, 2804). — Salz der Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) $C_{10}H_9N + C_6H_6O_3S$. Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei 225°; löslich in 30 Tln. Alkohol und in 5 Tln. heißem Wasser (NORTON, WESTENHOFF, *Am.* **10**, 136). — Salz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97) $C_{10}H_9N + C_7H_8O_3S$. Prismen. F: 239°; löslich in 20 Tln. Alkohol (NORTON,

OTTEN, *Am.* **10**, 144). — Salz der N-Nitroso-N-benzyl-sulfamidsäure (S. 1072) $C_{10}H_9N + C_7H_8O_4N_2S$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; explodiert beim Erwärmen oder bei Berührung mit spitzen Gegenständen (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 877).

Verbindungen des α-Naphthylamins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen.

$4C_{10}H_9N + CuCl_2$ (LACHOWICZ, *M.* **10**, 891). — $2C_{10}H_9N + HgCl_2$. Weiße, an der Luft sich bräunende Nadeln (LEEDS, *J.* **1882**, 504). — $2C_{10}H_9N + 3BiCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in Aceton und verd. Salzsäure; wird von Wasser leicht zersetzt (VANINO, HAUSER, *B.* **34**, 420). — $2C_{10}H_9N + BiI_3$. Tiefrote Nadelbündel (VA., HA., *B.* **34**, 420). — $C_{10}H_9N + Ni(SCN)_2$. Moosgrüner krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 200°; unlöslich in Wasser und Alkohol (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 19). — $2C_{10}H_9N + PdCl_2$. Goldgelbes Pulver (GUTBIER, KRELL, JANSSEN, *Z. a. Ch.* **47**, 33). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PdCl_2$. Gelbbraune Blättchen (aus verd. Salzsäure) (G., K., J., *Z. a. Ch.* **47**, 27). — $2C_{10}H_9N + PdBr_2$. Gelbes Pulver (G., K., J., *Z. a. Ch.* **47**, 34). — $2C_{10}H_9N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelbraunrote Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., K., J., *Z. a. Ch.* **47**, 27). — $2C_{10}H_9N + 2HCN + Pt(CN)_2$. Rauchgraue Krystalle (SCHOLZ, *M.* **1**, 905). Rhombisch (BREZINA, *M.* **1**, 906; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 386). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlich-grüngelbes Krystallpulver. Wenig löslich in Alkohol und Äther (ZININ, *J. pr.* [1] **27**, 148). — $2C_{10}H_9N + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Dunkelgelber Niederschlag. Schmilzt gegen 140° (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 621).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus α-Naphthylamin.

Verbindung $C_{30}H_{18}N_2$(?) („Trinaphthylendiamin"). *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthylamin, salzsaurem α-Naphthylamin und α-Nitronaphthalin im Druckrohr auf 190—220° (SALZMANN, WICHELHAUS, *B.* **9**, 1107). — Amorphes, blauschwarzes Pulver. Enthält 1 H_2O, das bei 120—125° entweicht. Beginnt bei 180° sich zu zersetzen. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich mit roter Farbe in Alkohol, $CHCl_3$ und warmem Benzol. — $C_{30}H_{18}N_2 + HCl$. Violettes, amorphes Pulver. Leichter löslich als die freie Base.

Indophenol $C_{16}H_{12}ON_2 = HN:C_{10}H_6:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Man mischt 1 Tl. p-Chinon-monochlorimid (Bd. VII, S. 619), 1 Tl. α-Naphthylamin und 4 Tle. Kochsalz unter Vermeidung stärkerer Erwärmung (WEILER-TER MEER, D. R. P. 189212; *Frdl.* **9**, 230). — Violettschwarzes Pulver. Die Lösung in verd. Natronlauge ist rotviolett, die in Alkohol violettblau, die in konz. Schwefelsäure blauviolett.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix} HO\cdot HC\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7) \\ HO\cdot HC\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_{10}H_7$(?). *B.* Beim Erhitzen von saurem traubensaurem α-Naphthylamin auf 190—195° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt nicht bei 330°.

Verbindung $C_{48}H_{34}N_2 = C_{10}H_7\cdot N{<}\begin{matrix} C(C_6H_5):C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5):C(C_6H_5) \end{matrix}{>}N\cdot C_{10}H_7$(?). *B.* Durch Kondensation von Benzalanilin mit α-Naphthylamin in Eisessig-Lösung (MAYER, *C. r.* **138**, 1612). — Gelbe prismatische Krystalle. F: 223°. Beständig gegen Säuren und Alkalilaugen.

Funktionelle Derivate des α-Naphthylamins.

Methyl-α-naphthylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthol durch Erhitzen mit Methylamin (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 412). Neben α.α-Dinaphthylamin beim Einleiten von Methylchlorid in auf 150—180° erhitztes α-Naphthylamin (LANDSHOFF, *B.* **11**, 638, 641). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Formyl-α-naphthylamin in Xylol mit 1 At.-Gew. Natrium, bis dieses größtenteils gelöst ist, setzt nach dem Erkalten etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methyljodid hinzu, erwärmt gelinde, filtriert nach dem Erkalten, destilliert das Xylol mit Wasserdampf ab und verseift das zurückbleibende Formylmethylnaphthylamin durch verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, *A.* **289**, 159). — Helles Öl. Kp: 293° (L.), 290—295° (O. F.). Wird an der Luft rasch dunkel und undurchsichtig; leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2 (L.); die äther. Lösung fluoresciert blau (O. F.); die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung (L.). Verwendung zur Darstellung schwarzer Azofarbstoffe: CASSELLA & Co., D. R. P. 71329; *Frdl.* **3**, 551. — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Gelblichgrün, krystallinisch. Verliert bei 100° $1H_2O$, zersetzt sich beim Erhitzen auf 105—110° (L.).

Dimethyl-α-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)_2$. Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (LANDSHOFF, *B.* **11**, 643). Aus salzsaurem α-Naphthylamin und Methylalkohol beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° (HANTZSCH, *B.* **13**, 1348; vgl. auch PINNOW, *B.* **32**, 1406). — Aromatisch riechendes farbloses Öl (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **12**,

2306); zeigt schwach violette Fluorescenz (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* **21**, 3124). Kp: 272—274° (FRIE., WEL.), 271,5—272° (PINN.); Kp_{711}: 274,5° (korr.) (BAMBERGER, HELWIG, *B.* **22**, 1315); Kp_{13}: 139—140° (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2414); Kp_{60}: 184,5° bis 185° (PERKIN, *Soc.* **69**, 1213). D_4^4: 1,0522; D_{15}^{15}: 1,0446; D_{25}^{25}: 1,0391; D_{50}^{50}: 1,0291; D_{70}^{70}: 1,0243 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1213); D^{20}: 1,0423 (FRIE., WEL.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (LA.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (MON., RE., NOE., *B.* **12**, 2306). n_D: 1,624 (FRIE., WEL.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **99**, 1245. Die Dämpfe des Dimethyl-α-naphthylamins zeigen unter dem Einfluß von Tesla-Strömen unter gewöhnlichem Druck Luminescenz (KAUFFMANN, *B.* **34**, 693). — Verhalten von Dimethyl-α-naphthylamin gegen Wasserstoffperoxyd: AU., WOLFF. Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 864, 871. Läßt man auf Dimethyl-α-naphthylamin in essigsaurer Lösung 1 Mol.-Gew. Brom einwirken, so wird N.N-Dimethyl-4(?)-brom-naphthylamin-(1) (S. 1257) gebildet (FRIE., WEL.). Bei längerem Einleiten von Stickoxyd in eine alkoh. Lösung von Dimethyl-α-naphthylamin entsteht Bis-dimethylamino-azonaphthalin (Syst. No. 2180) (COHN, *M.* **16**, 799). Versetzt man eine Lösung von 17 g Dimethyl-α-naphthylamin in Salzsäure unter Zusatz von Eis mit einer Lösung von 7 g $NaNO_2$, so entsteht salzsaures N.N-Dimethyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) (S. 1258) (FRIE., WEL.). Zur Einw. von Salpetersäure auf Dimethyl-α-naphthylamin vgl. FRIE., WEL. Bei der Sulfurierung mit ca. 95%iger Schwefelsäure bei 130° entsteht N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) neben einer nicht näher charakterisierten in Wasser sehr leicht löslichen Sulfonsäure (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 976, 978; vgl. auch FRIE., WEL.). Beim mehrtägigen Erhitzen von Dimethyl-α-naphthylamin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Trimethyl-α-naphthyl-ammoniumjodid (LA.). Läßt man 4 g Dimethyl-α-naphthylamin in 20 g Eisessig mit 1 ccm 35%iger Formaldehydlösung und 1 ccm konz. Salzsäure über Nacht stehen und erhitzt dann kurze Zeit zum Sieden, so bildet sich Bis-[4-dimethylamino-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 1793) (MORGAN, *Soc.* **77**, 826). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. Dimethyl-α-naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder wasserfreier Oxalsäure auf 110—120°, so entsteht Phenyl-bis-[4-dimethylamino-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 1795) (FRIE., WEL.). Analog verläuft die Reaktion mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd (FRIE., WEL.). Durch Erhitzen von Dimethyl-α-naphthylamin mit MICHLERS Keton in Gegenwart von

I. $O{:}C_{10}H_6{:}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ II. $(CH_3)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot C(OH)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$

$POCl_3$ ohne Lösungsmittel oder in Benzol auf dem Wasserbade, Fällen der mit verd. Salzsäure gelösten Schmelze durch Natronlauge und Umkrystallisieren des Niederschlags aus Xylol erhält man das Naphthochinon-[bis-(dimethylaminophenyl)-methid] der Formel I (Syst. No. 1873); wendet man jedoch statt Xylol absol. Äther an, so wird das Carbinol der Formel II (Syst. No. 1868) gebildet (NOELTING, PHILIPP, *B.* **41**, 580, 581; NOE., SAAS, *B.* **49** [1913], 964; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27789; *Frdl.* **1**, 83; D. R. P. 29962; *Frdl.* **1**, 86). Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dimethyl-α-naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. $COCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 60—70°, Übersättigen des Reaktionsproduktes mit NaOH und Zersetzung der alkalischen Lösung mit Essigsäure erhält man 4-Dimethylamino-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 1907) (FRIE., WEL.).

$2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln, auch gelbrote Blättchen (LA.).

Verbindung von Dimethyl-α-naphthylamin mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{18}H_{16}O_6N_4 = C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus 1.3.5-Trinitro-benzol und Dimethyl-α-naphthylamin in warmem Benzol (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* **83**, 1338). Orangerote Nadeln. F: 105—107°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, heißem Alkohol. Die auf —10° gekühlte Benzol-Lösung liefert beim Vermischen mit methylalkoholischer Kalilauge die Verbindung $C_6H_3(NO_2)_3 + CH_3\cdot OK + \frac{1}{2}H_2O$ (Bd. V, S. 272). — Verbindung mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) $C_{18}H_{15}O_6N_4Cl = C_{12}H_{13}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Dimethyl-α-naphthylamin (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **89**, 589). Rote Nadeln. F: 42°.

Trimethyl-α-naphthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man aus Dimethyl-α-naphthylamin und Methyljodid bei mehrtägigem Erhitzen im Druckrohr auf 100°; seine wäßr. Lösung liefert beim Schütteln mit Silberoxyd die freie Base (LANDSHOFF, *B.* **11**, 645, 646). — Sie ist zerfließlich und stark basisch, zieht schnell CO_2 an und bildet gut krystallisierende Salze. — Jodid $C_{13}H_{16}N\cdot I$. Nadeln. Zerfällt bei 164° in Dimethyl-α-naphthylamin und Methyljodid. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$.

Äthyl-α-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Äthylbromid bei mehrtägigem Stehen oder beim Erhitzen unter Rückfluß (LIMPRICHT, *A.* **99**, 117). Man fügt langsam 85 g Äthylbromid in 80 ccm Alkohol zu einer siedenden Lösung von 100 g α-Naphthylamin in 240 ccm Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 1516).

Man äthyliert Benzolsulfonyl-α-naphthylamin (S. 1254) und hydrolysiert das erhaltene Benzolsulfonyl-äthyl-α-naphthylamin (S. 1254) durch Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 135° (Mor., Mick.). Bei der Reduktion von Thioessigsäure-α-naphthylamid (S. 1231) mit Zinkstaub und Salzsäure (Bernthsen, Trompetter, *B.* **11**, 1761). — Öl. Erscheint nach kurzem Verweilen an der Luft im auffallenden Licht stahlblau, im duchfallenden bräunlichrot (Bamberger, Helwig, *B.* **22**, 1312). $Kp_{722,5}$: 303° (korr.) (Ba., He.); Kp_{16}: 191° (Mor., Mick.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium Äthyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] (S. 1197) (Ba., He.). Die Kondensation mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Michlers Keton) führt zu dem Diphenylnaphthylmethanfarbstoff Viktoriablau R (Syst. No. 1868) (Noelting, Philipp, *B.* **41**, 583; *Schultz, Tab.* No. 558). Äthyl-α-naphthylamin gibt mit diazotierter 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) und homologen Verbindungen blaue und violette nachchromierbare Azofarbstoffe (Geigy & Co., D. R. P. 163054; *Frdl.* **8**, 624; *C.* **1905 II**, 1143). Die Kuppelung mit diazotierter 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) führt zu dem Farbstoff Lanacylviolett (Cassella & Co., D. R. P. 94288; *Frdl.* **4**, 716; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 186).

Hydrochlorid. Warzen. F: 193° (Be., Tr.). — $C_{12}H_{13}N + HBr$. Warzen (Li.). — $C_{12}H_{13}N + HI$. Vierseitige Prismen (Schiff, *A.* **101**, 90).

Verbindung von Äthyl-α-naphthylamin mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{18}H_{16}O_6N_4 = C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus 1.3.5-Trinitro-benzol und Äthyl-α-naphthylamin in Benzol (Hibbert, Sudborough, *Soc.* **83**, 1337). Aus der Additionsverbindung aus α-Naphthylamin und 1.3.5-Trinitro-benzol durch Behandlung mit Äthyljodid und MgO (H., L.). Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 153,5—154°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, heißem Alkohol. — Verbindung mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) $C_{18}H_{15}O_6N_4Cl = C_{12}H_{13}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. *B.* Durch Vermischen der äther. Lösungen von Pikrylchlorid und Äthyl-α-naphthylamin und Zusetzen von etwas Alkohol (Sudborough, Picton, *Soc.* **89**, 589). Braune Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. — Verbindung mit Pikrinsäuremethyläther (Bd. VI, S. 288) $C_{26}H_{23}O_{14}N_7 = C_{12}H_{13}N + 2C_7H_5O_7N_3$. *B.* Aus den Komponenten durch Lösen in Benzol und Zusatz von Petroläther (Su., Pi., *Soc.* **89**, 592). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Benzol.

Diäthyl-α-naphthylamin $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin mit 2 Mol.-Gew. C_2H_5Br oder C_2H_5I, 2 Mol.-Gew. Natron und wenig Wasser auf 100—120° (Friedländer, Welmans, *B.* **21**, 3130). Durch 24-stdg. Erhitzen von salzsaurem α-Naphthylamin mit 5—6 Mol.-Gew. Alkohol im Druckrohr auf 250° (Hibbert, Sudborough, *Soc.* **83**, 1338). Das Hydrobromid entsteht durch Erhitzen von 1 Tl. α-Naphthylamin mit $1^1/_2$ Tln. Äthylbromid und etwas Alkohol im Druckrohr auf 120°, neben etwas Triäthyl-α-naphthyl-ammoniumbromid (s. u.) (Smith, *Soc.* **41**, 180). — Farbloses Öl. Bräunt sich schnell im Licht und an der Luft (Sm., *Soc.* **41**, 181; vgl. indessen Hi., Sud., *Soc.* **83**, 1338). Kp: 290° (Sm., *Soc.* **41**, 181); 283—285°; D: 1,005 (Frie., Wel.). Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol usw. (Sm., *Soc.* **41**, 181). n_D: 1,592 (Frie., Wel.). — Beim Erhitzen von gleichen Teilen Diäthyl-α-naphthylamin und konz. Schwefelsäure im Ölbad auf 190—210° wurde Bis-diäthylamino-dinaphthyl (Syst. No. 1793) und eine Diäthyl-α-naphthylamin-sulfonsäure (Syst. No. 1923) erhalten (Sm., *Soc.* **41**, 182). $NaNO_2$ verursacht in einer gutgekühlten Lösung von Diäthyl-α-naphthylamin in Eisessig Bildung von N.N-Diäthyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) (S. 1258) (Sm., *Soc.* **41**, 182; vgl. auch Frie., Wel.). Durch Erhitzen von Diäthyl-α-naphthylamin mit $COCl_2$ auf 60—70° im Druckrohr, Übersättigen des Reaktionsproduktes mit NaOH und Zersetzung der alkalischen Lösung mit Essigsäure wurde 4-Diäthylamino-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 1907) erhalten (Frie., Wel.; vgl. auch Sm., *Soc.* **41**, 185). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 417). Hellgelbe Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 117—118° (Sudborough, Roberts, *Soc.* **85**, 238). — Chloroplatinat $2C_{14}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Tafeln (Sm., *Soc.* **41**, 181).

Verbindung von Diäthyl-α-naphthylamin mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{20}H_{20}O_6N_4 = C_{14}H_{17}N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus 1.3.5-Trinitro-benzol und Diäthyl-α-naphthylamin in heißem Benzol (Hibbert, Sudborough, *Soc.* **83**, 1338). Durch Kochen des Diäthyl-α-naphthylaminsalzes der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure in alkoh. Lösung (Sud., Roberts, *Soc.* **85**, 238). Scharlachrote Nadeln. F: 95—95,5°; ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und heißem Alkohol (Hi., Sud.).

Triäthyl-α-naphthyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{23}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid bezw. das Jodid entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Äthylbromid bezw. Äthyljodid, neben Diäthyl-α-naphthylamin (Smith, *Soc.* **41**, 181; Friedländer, Welmans, *B.* **21**, 3130). — Bromid $C_{16}H_{22}N \cdot Br$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich vor dem Schmelzen; wird von Alkalien nicht angegriffen (Sm.). — Jodid $C_{16}H_{22}N \cdot I$. Würfel. F: 98—100°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., W.).

Propyl-α-naphthylamin $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-[α-Naphthylamino]-buttersäure (S. 1246) im Ölbad auf 200° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2324). — Hellgelbes Öl. Kp_{771}: 316—318°.

Dipropyl-α-naphthylamin $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Naphthylamin, Propyljodid, Ätzkali und Wasser beim Erhitzen im Druckrohr auf 180° (COHN, *M.* **16**, 804). — Dickes Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 300°. D^{20}: 0,9935. — $C_{16}H_{21}N + HCl$. Nadeln. — $C_{16}H_{21}N + HI$. Nadeln. — $2C_{16}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 212°.

Phenyl-α-naphthylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Naphthol und 2 Mol.-Gew. Anilin oder salzsaurem Anilin beim 9-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 280—290° (FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2085; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 412), in besserer Ausbeute bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. $CaCl_2$ (MERZ, WEITH, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 2344; FRIE., *B.* **16**, 2077). Beim etwa 36-stdg. Erhitzen von α-Naphthylamin mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 240° (GIRARD, VOGT, *Bl.* [2] **18**, 68; *J.* **1871**, 719; STREIFF, *A.* **209**, 152). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Ligroin). F: 60° (FRIE., *B.* **19**, 2078), 62° (STR.). Kp_{528}: 335°; Kp_{15}: 226° (GI., VO.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig (STR.). Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz (FRIE., *B.* **16**, 2078; STR.). Löst sich in salpetersäurehaltiger konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Erwärmen in Grün und dann in Braun übergeht (STR.; vgl. auch GI., VO.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2019 Cal., bei konstantem Volumen: 2017 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 775; *A. ch.* [8] **10**, 417). — Phenyl-α-naphthylamin findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. Jetschwarz (BAYER & Co., D. R. P. 48924; *Frdl.* **2**, 317; *Schultz, Tab.* No. 263), zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen, z. B. Viktoriablau B (Syst. No. 1868) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27789; 29962; *Frdl.* **1**, 84, 86; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 559), sowie von Azinfarbstoffen, z. B. Naphthylblau (Syst. No. 3758) (KALLE & Co., D. R. P. 62179; 63181; *Frdl.* **3**, 349, 350; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 693). — $C_{16}H_{13}N + HCl$. Prismen. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther; wird durch Wasser sofort zersetzt, zum Teil auch durch Alkohol (STR.). — Pikrat $C_{16}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Braune Warzen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelbroter Farbe; zersetzt sich an feuchter Luft sowie beim Erhitzen (STR.).

x.x.x-Tribrom-[phenyl-α-naphthylamin] $C_{16}H_{10}NBr_3$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenyl-α-naphthylamin mit überschüssigem Brom in Eisessig (STREIFF, *A.* **209**, 155). — Prismen (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Äther, sehr wenig in Eisessig.

x.x-Dinitro-[phenyl-α-naphthylamin] $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_{16}H_{11}N(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von Phenyl-α-naphthylamin mit überschüssiger Salpetersäure von 40° Bé auf dem Wasserbade (STREIFF, *A.* **209**, 155). — Rötlichbraunes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 77°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, besser in Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe.

[Phenyl-α-naphthylamin]-tetrasulfonsäure-(x.x.x.x) $C_{16}H_{13}O_{12}NS_4 = C_{16}H_9N(SO_3H)_4$. *B.* Durch Erhitzen von Phenyl-α-naphthylamin mit 6 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (STREIFF, *A.* **209**, 156). — $Ba_2C_{16}H_9O_{12}NS_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

[2.4-Dinitro-phenyl]-α-naphthylamin $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 11,6 g α-Naphthylamin mit 10 g 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und 40 ccm Alkohol (HEIM, *B.* **21**, 2302). — Orangerote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 190,5°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Benzol, Aceton und Chloroform (H.). — Bei der Reduktion mit gelbem Ammoniumsulfid entsteht N^1-α-Naphthyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) (Syst. No. 1755) (H.). Gibt beim Chlorieren mit $NaClO_3$ und HCl N-[2.4-Dinitro-phenyl]-2.4(?)-dichlor-naphthylamin-(1) (S. 1256) (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 3270).

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-α-naphthylamin, Pikryl-α-naphthylamin $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen der alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin und 1 Mol.-Gew. Pikrylchlorid (WEDEKIND, *B.* **33**, 435). Aus äquimolekularen Mengen α-Naphthylamin und Pikrylchlorid in Gegenwart von heißer alkoh. Natronlauge (TURPIN, *Soc.* **59**, 716). Durch kurzes Kochen des Additionsproduktes aus 2 Mol.-Gew. Methyl-pikryl-nitrosamin und 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin (S. 1220) mit Methylalkohol oder Äthylalkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 106). — Dunkelrote Tafeln (aus Eisessig), rote Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (T.), 198—199° (W.). Fast unlöslich in Alkohol (T.). — $KC_{16}H_9O_6N_4$. Schwarze metallglänzende Krystalle (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **89**, 594). — Verbindung mit Anilin $C_{22}H_{17}O_6N_5 = C_{16}H_{10}O_6N_4 + C_6H_7N$. *B.* Aus Pikryl-α-naphthylamin und Anilin (S., P., *Soc.* **89**, 594). Rote, leicht zersetzliche Masse. F: ca. 122—123°. Wurde nicht rein erhalten.

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-α-naphthylamin, Methyl-pikryl-α-naphthylamin $C_{17}H_{12}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Methyl-α-naphthylamin beim Kochen in alkoh. Lösung (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **89**, 594). — Schwarze Platten (aus Eisessig). F: 245°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Benzol und Eisessig.

Diphenyl-α-naphthylamin $C_{22}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine siedende Lösung von 20 g Diphenylamin in 15 ccm Anilin allmählich mit 3,5 g Kalium und darauf mit 20 g α-Brom-naphthalin, kocht $^1/_4$ Stde., verjagt das Anilin und fraktioniert den Rückstand bei 80—85 mm (HERZ, *B.* **23**, 2541). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Äther, CS_2, Aceton und Benzol, sehr wenig in kaltem verd. Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe.

o-Tolyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 25 g α-Naphthol mit 22 g salzsaurem o-Toluidin auf 240° (ULLMANN, LA TORRE, *B.* **37**, 2924). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Naphthol mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin im geschlossenen Rohr auf etwa 280°, besser in Gegenwart von $CaCl_2$ (FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2084, 2086). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95°; reichlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig selbst in warmem Ligroin (F.). — Liefert durch Erhitzen mit Bleioxyd das Benzoacridin nebenstehender Formel (U., LA T.).

[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2,2 g 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol mit 1,5 g α-Naphthylamin und 2 g Natriumacetat im Druckrohr auf 160° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2508). — Metallglänzende bräunliche Nadeln (aus Aceton). F: 182°.

p-Tolyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin und salzsaurem p-Toluidin im geschlossenen Rohr bei 280° (GIRARD, VOGT, *Bl.* [2] **18**, 68; *J.* **1871**, 719). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Naphthol mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. $CaCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 280° (FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2081). — Prismen (aus Alkohol). F: 78,5—79° (F.), 78°; Kp_{528}: ca. 360°; Kp_{15}: 236° (G., V.). Leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und in siedendem Petroläther; die Lösungen fluorescieren blau (F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und wird durch einen Tropfen HNO_3 dunkelgrünblau, dann gelbbraun (F.). — p-Tolyl-α-naphthylamin liefert mit Formaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure Bis-[4-p-toluidino-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 1793) (BUCHERER, SEYDE, *B.* **40**, 863). p-Tolyl-α-naphthylamin findet Verwendung zur Darstellung des Diphenylnaphthylmethanfarbstoffs Nachtblau (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27789, 29962; *Frdl.* **1**, 80, 85, 86; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 560). Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 48924, 49808; *Frdl.* **2**, 317, 318.

x-Brom-[p-tolyl-α-naphthylamin] $C_{17}H_{14}NBr$. *B.* Aus p-Tolyl-α-naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2-Lösung (GNEHM, RÜBEL, *J. pr.* [2] **64**, 510). — Graues Pulver. F: 220°. In den gebräuchlichen Mitteln unlöslich.

x.x.x.x-Tetrabrom-[p-tolyl-α-naphthylamin] vom Schmelzpunkt 162° $C_{17}H_{11}NBr_4$. *B.* Durch Einw. von 5 Mol.-Gew. Brom auf p-Tolyl-α-naphthylamin in CS_2-Lösung (G., R., *J. pr.* [2] **64**, 510). — Krystalle (aus Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich in Äther und Eisessig, sehr wenig in Alkohol.

x.x.x.x-Tetrabrom-[p-tolyl-α-naphthylamin] vom Schmelzpunkt 212° $C_{17}H_{11}NBr_4$. *B.* Aus p-Tolyl-α-naphthylamin in CS_2-Lösung mit 10 Mol.-Gew. Brom, neben einer Hexabromverbindung; man trennt mit Hilfe von Benzol, in dem die Hexabromverbindung leichter löslich ist (G., R., *J. pr.* [2] **64**, 511). — Tafeln (aus Benzol). F: 212°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, sehr wenig in Eisessig, unlöslich in Alkohol.

x.x.x.x.x.x-[Hexabrom-p-tolyl-α-naphthylamin] $C_{17}H_9NBr_6$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Säulen. F: 185°; leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Äther und Eisessig, unlöslich in Alkohol (G., R., *J. pr.* [2] **64**, 511).

x-Nitro-[p-tolyl-α-naphthylamin] $C_{17}H_{14}O_2N_2$. *B.* Aus p-Tolyl-α-naphthylamin durch 1 Mol.-Gew. HNO_3 in Eisessig unter Wasserkühlung (G., R., *J. pr.* [2] **64**, 507). — Braunes Krystallpulver (aus Benzol durch Ligroin). — F: 188°.

Ein isomeres x-Nitro-[p-tolyl-α-naphthylamin] s. S. 1231.

x.x.x-Trinitro-[p-tolyl-α-naphthylamin] $C_{17}H_{12}O_6N_4$. *B.* Aus p-Tolyl-α-naphthylamin durch überschüssige Salpetersäure in Eisessig unter Wasserkühlung (GNEHM, RÜBEL, *J. pr.* [2] **64**, 508). — F: 245°. Unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln, löslich in Nitrobenzol; mit dunkelroter Farbe in Alkalien löslich.

Benzyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und etwas Zinkpulver (FROTÉ, TOMMASI, *Bl.* [2] **20**, 67). — Blättchen (aus Alkohol). F: 66—67°; sehr leicht löslich in kaltem

Äther und Alkohol (FR., To.). Bei der Kondensation von Benzyl-α-naphthylamin mit 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol (Syst. No. 1874) entsteht der Oxazinfarbstoff Nilblau 2 B (Syst. No. 4370) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 60922; *Frdl.* **3**, 379; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 654). Benzyl-α-naphthylamin kondensiert sich in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Phenol mit Aminoazotoluol sehr glatt zu einem Eurhodin (WITT, D. R. P. 75911; *Frdl.* **4**, 381).

[2-Nitro-benzyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch 1-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von 2,5—3 Mol.-Gew. α-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) auf dem Wasserbade (DABIER, MANNASSEWITCH, *Bl.* [3] **27**, 1057). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Bildet mit Schwefelsäure und Salzsäure Salze, die durch Wasser wieder gespalten werden.

[3-Nitro-benzyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog derjenigen der vorhergehenden Verbindung. — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 94°; schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Ligroin, ziemlich in Benzol (D., M., *Bl.* [3] **27**, 1060).

[4-Nitro-benzyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog derjenigen der vorhergehenden Verbindung. — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 126—127°; löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin; bildet mit Schwefelsäure und Salzsäure Salze, die durch Wasser zersetzt werden (D., M., *Bl.* [3] **27**, 1061).

[2.4-Dinitro-benzyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2.4-Dinitro-benzylchlorid und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin auf dem Wasserbade (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **35**, 1266; F., C., *M.* **23**, 549). — Dunkelrote Schüppchen (aus Eisessig). F: 164°.

Dibenzyl-α-naphthylamin $C_{24}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* In geringer Menge aus dem Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) und Benzylchlorid in Natriumacetatlösung (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 257). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 108°. Fluoresciert in Alkohol blau. — $C_{24}H_{21}N + HCl$. Krystallinisches Pulver. F: 186°. Wird durch Wasser zersetzt.

[2-Brommethyl-benzyl]-α-naphthylamin, ω'-Brom-ω-[α-naphthylamino]-o-xylol $C_{18}H_{16}NBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Br$. *B.* Aus α-Naphthylamin und o-Xylylenbromid (Bd. V, S. 366) in Chloroform-Lösung (SCHOLTZ, *B.* **31**, 423). — Krystallpulver. F: 240—242°.

α.α-Dinaphthylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthol mit der vierfachen Menge Chlorzinkammoniak im Druckrohr auf 260° (BENZ, B. **16**, 16). Bei 8-stdg. Erhitzen eines Gemenges von 10 Tln. α-Naphthol, 3 Tln. wasserfreiem Natriumacetat und 8 Tln. Salmiak auf 270°, neben α-Naphthylamin (CALM, B. **15**, 616). Beim 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin mit 1 Tl. α-Naphthol und 2 Tln. $CaCl_2$ auf 260° (BENZ, B. **16**, 17). Beim Durchleiten von Methylchlorid durch α-Naphthylamin bei 150—180°, neben Methyl-α-naphthylamin (LANDSHOFF, B. **11**, 639). Aus α-Naphthylamin und salzsaurem α-Naphthylamin im geschlossenen Rohr bei 150° (LA., B. **11**, 640; vgl. GIRARD, VOGT, *Bl.* [2] **18**, 68; *J.* **1871**, 719). — Quadratische Blättchen (aus Alkohol oder aus Benzol). F: 111° (LA.), 113° (G., V.). Kp_{15}: 310—315° (G., V.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig (LA.). Eisenchlorid bewirkt in der alkoh. Lösung eine hellgrüne Fällung (LA.). Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert (LA.). — Pikrat $C_{20}H_{15}N + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Äther oder aus Benzol). F: 168—169° (BENZ).

[β-Oxy-äthyl]-α-naphthylamin, β-[α-Naphthylamino]-äthylalkohol $C_{12}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus α-Naphthyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthyl]-ester (S. 1236) mit höchst konzentrierter Kalilauge (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 18). — Nadeln. F: 52°. Äußerst löslich in Alkohol und Äther. — $C_{12}H_{13}ON + HCl$. Blättchen (aus Alkohol).

Verbindung aus α-Naphthylamin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_{11}H_{11}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$. B. Das Natriumsalz entsteht aus α-Naphthylamin in 50%igem Alkohol und Formaldehydnatriumdisulfitlösung bei höchstens 50°, neben Naphthacridin (BUCHERER, SCHWALBE, B. **39**, 2808). — Ist nur in Form des Natriumsalzes bekannt. — $NaC_{11}H_{10}O_3NS$ („Methyl-α-naphthylamin-ω-sulfonsaures Natrium"). Weißes Krystallpulver. Färbt sich an der Luft rotviolett. Die wäßr. Lösung des Salzes trübt sich milchig.

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-α-naphthylamin, Chloral-α-naphthylamin $C_{12}H_{10}ONCl_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin in trocknem Äther und Chloral in trocknem Ligroin (RÜGHEIMER, *B.* **39**, 1662). — Nadeln (aus heißem Petroläther). F: 93—93,5°. Leicht löslich in Benzol und Äther. — Ist beim Aufbewahren im Dunkeln lange Zeit haltbar.

[α-Oxy-n-heptyl]-α-naphthylamin, Önanthol-α-naphthylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen von 70 g Önanthol und 88 g α-Naphthylamin und 6-stdg. Erhitzen des Gemisches am Rückflußkühler (LEEDS, *B.* **16**, 287). — Nach Fichtenäpfeln riechendes Öl.

Önanthyliden-α-naphthylamin, Önanthol-α-naphthylimid $C_{17}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot N : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von α-Naphthylamin in wasserfreiem Äther mit Önanthol (PAPASOGLI, *A.* **171**, 139). — Gelbe, glasartige Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

α-Naphthylisocyanid, α-Naphthylcarbylamin, α-Naphthoisonitril $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot N : C <$. *B.* Aus α-Naphthylamin, Chloroform und alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, *B.* **16**, 1640 Anm.). — Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Verbindung aus α-Naphthylamin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{27}H_{24}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_{10}H_7 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076, 4081). *B.* Aus Thionyl-α-naphthylamin, α-Naphthylamin und Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **274**, 255). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (M.).

Verbindung aus α-Naphthylamin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{17}H_{17}O_4NS$. *B.* Man leitet in eine auf 50° erwärmte wäßrige Suspension von α-Naphthylamin überschüssiges SO_2 und fügt dann Benzaldehyd hinzu (PAPASOGLI, *A.* **171**, 137). — Blättchen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther und in reinem Wasser. Geht beim Erwärmen in Benzal-α-naphthylamin (s. u.) über.

Verbindung aus α-Naphthylamin, Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{23}H_{22}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_6H_5 \cdot NH_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H) + C_{10}H_7 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076, 4081). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Thionyl-α-naphthylamin und 1 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* **274**, 254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103° (M.).

Benzal-α-naphthylamin, Benzaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit α-Naphthylamin (LACHOWICZ, *M.* **9**, 698). Beim Erwärmen der aus α-Naphthylamin, Benzaldehyd und schwefliger Säure erhältlichen Verbindung $C_{17}H_{17}O_4NS$ (s. o.) (PAPASOGLI, *A.* **171**, 138). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von α-Naphthylamin mit Benzaldehydnatriumdisulfitlösung und Wasser auf 50—60° (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2812). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 73° (LA.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und in absol. Alkohol (PA.). Verbindet sich nicht mit Säuren (PA.). — Beim Durchleiten durch ein hellrot glühendes Rohr entsteht das Benzoacridin nebenstehender Formel (Syst. No. 3091) (GRAEBE, *A.* **335**, 125; ULLMANN, LA TORRE, *B.* **37**, 2923).

[2.5-Dichlor-benzal]-α-naphthylamin $C_{17}H_{11}NCl_2 = C_{10}H_7 \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2 g 2.5-Dichlor-benzaldehyd mit 1,6 g α-Naphthylamin im Wasserbade (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 348). — Gelbe Nadeln (aus Benzol-Alkohol). F: 111—112° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol und Benzol.

[3-Nitro-benzal]-α-naphthylamin $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 2,8 g α-Naphthylamin und 1,5 g 3-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (ZENONI, *G.* **23** II, 222, 519). — Gelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 102—103°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Äther und Chloroform (Z., *G.* **23** II, 222).

[6-Chlor-3-nitro-benzal]-α-naphthylamin $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = C_{10}H_7 \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von α-Naphthylamin und 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd zum Sieden (COHN, BLAU, *M.* **25**, 371). — Gelbe Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 176°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

[2.4-Dinitro-benzal]-α-naphthylamin $C_{17}H_{11}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) und α-Naphthylamin (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **35**, 1267; F., C., *M.* **23**, 558) in essigsaurer Lösung (SACHS, BRUNETTI, *B.* **40**, 3231). — Orangerote Nadeln, auch orangefarbene Prismen (aus Eisessig). Färbt sich von 180° an rot und schmilzt bei 201—203° (S., B.), bei 202° (C., F.). Leicht löslich in warmem Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Petroläther, unlöslich in Wasser; 1 g löst sich in 35 ccm warmem Eisessig mit roter Farbe (S., B.).

N-α-Naphthyl-isobenzaldoxim $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N\overset{}{\underset{O}{<>}}CH \cdot C_6H_5$ und Substitutionsprodukte s. Syst. No. 4194.

[β.γ-Dibrom-γ-phenyl-propyliden]-α-naphthylamin $C_{19}H_{15}NBr_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Die Verbindung, der früher diese Formel zugeschrieben wurde, besitzt nicht diese Konstitution; s. u. den Artikel Dibromid des Cinnamal-α-naphthylamins.

Cinnamal-α-naphthylamin, Zimtaldehyd-α-naphthylimid $C_{19}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und α-Naphthylamin (SCHIFF, *A.* **239**, 384). — Blätter und Nadeln (aus Alkohol). F: 65°.

Dibromid des Cinnamal-α-naphthylamins $C_{19}H_{15}NBr_2$. Zur Konstitution vgl. JAMES, JUDD, *Soc.* **105** [1914], 1427. — *B.* Aus Cinnamal-α-naphthylamin und Brom (SCHIFF, *A.* **239**, 384). — Krystallinisch. F: 154° (Zers.).

α-Naphthaldehyd-α-naphthylimid $C_{21}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 0,8 g α-Naphthaldehyd (Bd. VII, S. 400) und 0,75 g α-Naphthylamin auf dem Wasserbade (BRANDIS, *B.* **22**, 2150). — Prismen (aus Alkohol). F: 117°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

[Diphenyl-methylen]-α-naphthylamin, Benzophenon-α-naphthylimid $C_{23}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Hinzufügen von 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) zu 3 Mol.-Gew. geschmolzenem α-Naphthylamin (PAULY, *A.* **187**, 215). — Goldglänzende Blättchen (aus Äther oder Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Wird durch Säuren in α-Naphthylamin und Benzophenon gespalten.

Anthron-α-naphthylimid bezw. **9-α-Naphthylamino-anthracen, α-Naphthyl-mesoanthramin** $C_{24}H_{17}N = C_6H_4{<}{C(:N \cdot C_{10}H_7) \atop CH_2}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(NH \cdot C_{10}H_7) \atop CH}\right\}C_6H_4$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Anthranol (Bd. VII, S. 473) mit überschüssigem α-Naphthylamin (PADOVA, *C. r.* **149**, 218; *A. ch.* [8] **19**, 421). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Toluol oder Xylol). F: 199—201°.

Glutacondialdehyd-bis-α-naphthylimid bezw. **1-α-Naphthylamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-α-naphthylimid** $C_{25}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus α-Naphthylamin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 129; **70**, 23, 52). — Hydrobromid $C_{25}H_{20}N_2 + HBr$. Zur Frage der Konstitution vgl. ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 108; K., *J. pr.* [2] **70**, 22, 53; K., BECKER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 353, SHIMIDZU, *C.* **1927** II, 258. Metallisch grünglänzende Prismen. F: 158°; wird von konz. Salzsäure bei 160—170° in α-Naphthylamin und N-[α-Naphthyl]-pyridiniumchlorid zerlegt (K., *J. pr.* [2] **69**, 129).

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-mono-α-naphthylimid, Dimethyldihydroresorcin-mono-α-naphthylimid $C_{18}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C{<}{CH_2 \text{———} CO \atop CH_2 \cdot C(CH_3)_2}{>}CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) und α-Naphthylamin in siedendem Alkohol (GITTEL, *C.* **1909** I, 35). — Krystallinisch (aus Alkohol). F: 175°. — Hydrochlorid. Rechteckige Krystalle. F: 226—230°. Löslich in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Äther.

Naphthochinon-(1.4)-α-naphthylimid-oxim bezw. **[Naphthyl-(1)]-[4-nitroso-naphthyl-(1)]-amin, 4-Nitroso-[di-naphthyl-(1)-amin]** $C_{20}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NO$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 3—4-stdg. Stehen von Di-α-naphthyl-nitrosamin (S. 1255) mit Äther und alkoh. Salzsäure; man zerlegt das Salz mit Ammoniak (WACKER, *A.* **243**, 301). — Dunkelrote Nadeln (aus schwachem Alkohol). F: 169°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich in Eisessig, weniger in Ligroin. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in α-Naphthylamin und Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727).

Benzil-mono-α-naphthylimid $C_{24}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Benzil-bis-α-naphthylimid (S. 1229) bei 4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzil mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin auf 160°; zur Trennung fällt man zuerst die beiden Verbindungen mit Äther aus und trennt dann mit Hilfe von siedendem Alkohol, in welchem sich das Benzil-bis-naphthylimid nicht löst (BANDROWSKI, *M.* **9**, 691). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol) oder große Rhomben (aus Äther). F: 138—139°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in Äther, sehr leicht in kaltem Benzol.

Benzil-bis-α-naphthylimid $C_{34}H_{24}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_{10}H_7$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dunkelgelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 218—219°; unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin, sehr leicht in Benzol (BANDROWSKI, *M.* **9**, 692).

ms-[α-Naphthylimino-methyl]-desoxybenzoin bezw. **ms-[α-Naphthylamino-methylen]-desoxybenzoin** $C_{25}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Di-α-naphthyl-formamidin (S. 1230) und Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) bei 150° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1152). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

[α-Naphthylimino-methyl]-acetylaceton bezw. **[α-Naphthylamino-methylen]-acetylaceton** $C_{16}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Di-α-naphthyl-formamidin und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) bei 125° (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1152). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

Methyl-[α-(α-naphthylamino)-isopropyl]-ketoxim, Amylennitrol-α-naphthylamin $C_{15}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 15 g α-Naphthylamin mit 8 g Bis-trimethyläthylennitrosat (Amylennitrosat) (Bd. I, S. 391) und 40 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* **292**, 338). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173—174°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

Salicylal-α-naphthylamin, Salicylaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Salicylaldehyd und α-Naphthylamin in Alkohol (POPE, FLEMING, *Soc.* **93**, 1916; SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 443). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol); F: 53° (P., F.). Orangefarbene Prismen (aus Methylalkohol); F: 45,5° (korr.) (SEN., SHEPH.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (SEN., SHEPH.). Ist thermotrop (SEN., SHEPH., *Soc.* **95**, 1949). — $C_{17}H_{13}ON + HCl$. Gelb, amorph. Zersetzt sich bei 210° (P., F.).

N-α-Naphthyl-isosalicylaldoxim $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N\underset{O}{<\!\!>}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ s. Syst. No. 4221.

Anisal-α-naphthylamin, Anisaldehyd-α-naphthylimid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und α-Naphthylamin in Alkohol (POPE, FLEMING, *Soc.* **93**, 1916). — Tafeln (aus Alkohol). F: 100—101°. — $C_{18}H_{15}ON + HCl$. Dunkelgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 211°, sowie allmählich beim Liegen an der Luft.

[3.5-Dibrom-4-oxy-benzal]-α-naphthylamin $C_{17}H_{11}ONBr_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Aufkochen einer alkoh. Lösung von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 82) mit α-Naphthylamin (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* **28**, 3236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

[3.5-Dijod-4-oxy-benzal]-α-naphthylamin $C_{17}H_{11}ONI_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 83) mit α-Naphthylamin und Alkohol (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2305). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin.

N-α-Naphthyl-isoanisaldoxim $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N\underset{O}{<\!\!>}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

[2-Oxy-naphthaldehyd-(1)]-α-naphthylimid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 2-Oxy-naphthaldehyd (Bd. VIII, S. 143) und α-Naphthylamin in Alkohol (BARTSCH, *B.* **36**, 1975). Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und α-Naphthylamin (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 375). — Rote Prismen. F: 180° (F.), 178° (B.). Löslich in Benzol, Toluol und Eisessig (B.).

Ameisensäure-α-naphthylamid, Formyl-α-naphthylamin, α-Formnaphthalid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure-bis-α-naphthylamid (S. 1234), beim Erhitzen von saurem α-Naphthylaminoxalat auf 200° (ZININ, *A.* **109**, 229). Aus äquimolekularen Mengen α-Naphthylamin und Formamid in Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **97**, 830). — *Darst.* Durch Kochen von 2 Tln. α-Naphthylamin mit 1,5 Tln. Ameisensäure (D: 1,2) (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 42; TOBIAS, *B.* **15**, 2447). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 138,5° (T.), 137,5° (HI., C.), 137° (L., J.). Löslich in siedendem Wasser (T.). — Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Naphthothiazol $C_{10}H_6<^{N}_{S}>CH$ (Syst. No. 4198)

(A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 1799). Zur Einw. von Formaldehyd vgl. ORLOW, *Ж.* **38**, 1308; **37**, 1255; *C.* **1905** I, 675; **1906** I, 1413. — $NaC_{11}H_8ON$. *B.* Aus α-Formnaphthalid in Benzol und Natriumamalgam (WHEELER, *Am.* **23**, 466). — $AgC_{11}H_8ON$. Amorph (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 515). — $Hg(C_{11}H_8ON)_2$. Nadeln (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **18**, 547).

N-Phenyl-N'-α-naphthyl-formamidin $C_{17}H_{14}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-α-Naphthyl-formiminomethyläther (s. u.) und Anilin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 516). — F: 142°. Schwer löslich in Ligroin.

N-α-Naphthyl-formiminomethyläther $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des α-Formnaphthalids und CH_3I (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 515). — Öl. Kp: 306—308°.

N.N'-Di-α-naphthyl-formamidin $C_{21}H_{16}N_2 = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus N-α-Naphthyl-formiminomethyläther und α-Naphthylamin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* **13**, 516). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthylamin und Orthoameisensäureester auf dem Wasserbade (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1148). Durch Einw. von Natronlauge auf das aus salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) und α-Naphthylamin in Benzol entstehende, bei 228° schmelzende Gemisch von Hydrochloriden (DAINS, *B.* **35**, 2501). — Tafeln (aus Benzol). F: 199°; unlöslich in Ligroin (C., WH.). — Wird von heißem Alkohol unter Abspaltung von α-Formnaphthalid leicht gelöst (D.). Gibt mit Acetylaceton bei 125° [α-Naphthylimino-methyl]-acetylaceton bezw. [α-Naphthylamino-methylen]-acetylaceton (S. 1229); analog verläuft die Reaktion mit anderen Verbindungen mit saurer Methylengruppe wie Acetessigester (D., B.).

Essigsäure-α-naphthylamid, Acetyl-α-naphthylamin, α-Acetnaphthalid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) und überschüssigem Ammoniumacetat bei 270—280° (CALM, *B.* **15**, 615). Man kocht 400 g α-Naphthylamin mit 500 g Eisessig 4—5 Tage, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisiert aus heißem Wasser um (LIEBERMANN, *A.* **183**, 229). Durch Schütteln der Lösung von 1 g α-Naphthylamin in 5,5 ccm 50%iger Essigsäure mit 1 g Essigsäureanhydrid (PINNOW, *B.* **33**, 418). Aus α-Naphthylamin und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Acetamid (KELBE, *B.* **16**, 1200). Durch Lösen von α-Naphthylamin in Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* **35**, 111). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159° (ANDREONI, BIEDERMANN, *B.* **6**, 342; L.), 160° (CALM). Mäßig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol (TOMMASI, *Bl.* [2] **20**, 20). 100 g absol. Alkohol lösen bei 25° 4,02 g; Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke bei 25°: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 289. Dichten der gesättigten wäßrig-alkoholischen Lösungen bei 25°: H., A. Kathodenluminescenz: O. FISCHER, *C.* **1908** II, 1406. — Beim Chlorieren von α-Acetnaphthalid in Eisessig entsteht je nach den Bedingungen N-Acetyl-4-chlor-naphthylamin-(1) (S. 1255) (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 682) oder N-Acetyl-2.4-dichlor-naphthylamin-(1) (S. 1256) (CLEVE, *B.* **20**, 448). Durch Bromieren von α-Acetnaphthalid läßt sich N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(1) erhalten (ROTHER, *B.* **4**, 850; MELDOLA, *B.* **11**, 1906; A. PRAGER, *B.* **18**, 2159). Vermischt man α-Acetnaphthalid mit Chlorjod in Eisessig, so entsteht N-Acetyl-4-jod-naphthylamin-(1) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **67**, 912). Aus α-Acetnaphthalid in Eisessig und Salpetersäure von der Dichte 1,54 (LELLMANN, REMY, *B.* **19**, 797; L., *B.* **20**, 892; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 928) oder von der Dichte 1,42 in Gegenwart von Harnstoff (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1946) entstehen N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) (S. 1258) und N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) (S. 1260). Behandelt man α-Acetnaphthalid mit rauchender Salpetersäure in Eisessig, so entsteht N-Acetyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) (LIEBERMANN, HAMMERSCHLAG, *A.* **183**, 273; vgl. LELLMANN, *B.* **17**, 114; MELDOLA, *B.* **19**, 2683; M., FORSTER, *Chem. N.* **67**, 81). α-Acetnaphthalid liefert mit 10 Tln. Salzsäure (D: 1,19) + 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,398) N-Acetyl-x-chlor-x-nitro-naphthylamin-(1) (S. 1261) (VERDA, *G.* **32** II, 21; MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 21, 30). Beim Erhitzen von α-Acetnaphthalid mit Schwefel entstehen Methylnaphthothiazol $C_{10}H_6<^{N}_{S}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4198) und Bis-naphthothiazolyl $\left[C_{10}H_6<^{N}_{S}>C-\right]_2$ (Syst. No. 4635) (A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 1800).

Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_{12}H_{11}ON + NaOH$. Krystallinisch. Schwer löslich in Äther (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 161). — Verbindung mit Natriummethylat $C_{12}H_{11}ON + CH_3\cdot ONa$. Nadeln (Co., ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 93). — Verbindung mit Natriumäthylat $C_{12}H_{11}ON + C_2H_5\cdot ONa$ (Co., AR.). — $Hg(C_{12}H_{10}ON)_2$ (PRUSSIA, *G.* **28** II, 127; PESCI, *G.* **28** II, 459). Blättchen. F: 202°; verliert sowohl durch Hyposulfit wie durch Kaliumjodid oder Ammoniumbromid das Quecksilber (PR.).

Verbindung von α-Acetnaphthalid mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{18}H_{14}O_7N_4 = C_{12}H_{11}ON + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus der Verbindung von α-Naphthylamin mit 1.3.5-Trinitro-benzol (S. 1219) und Essigsäureanhydrid (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 527). Aus 1.3.5-Trinitro-benzol und α-Acet-naphthalid (S.). Schwefelgelbe Nadeln. F: 140,5°.

N-α-Naphthyl-acetamidin $C_{12}H_{12}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}NH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem α-Naphthylamin auf 160—170° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1758). — Halbflüssig, fadenziehend. Wird bei —15° fest und spröde. Reagiert stark alkalisch. In jedem Verhältnisse in Lösungsmitteln (außer Wasser und Petroläther) löslich. — Das salzsaure Salz bildet glänzende Prismen, das Sulfat reguläre(?) Krystalle; das Nitrat ist ölig.

Chloressigsäure-α-naphthylamid $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin und 2—3 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid (TOMMASI, *Bl.* [2] **20**, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

Thioessigsäure-α-naphthylamid $C_{12}H_{11}NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von N-α-Naphthyl-acetamidin mit CS_2 auf 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1760). Aus 5 Tln. α-Acetnaphthalid und 3 Tln. P_2S_5 bei 140—150° (JACOBSON, *B.* **20**, 1897; RUPE, SCHWARZ, *C.* **1905** I, 100). — Tafeln. F: 95,5—96° (B., T.), 110—111° (J.; R., SCH.). — Gibt mit überschüssigem Kaliumferricyanid in alkal. Lösung Methylnaphthothiazol $C_{10}H_6{<}^{N}_{S}{>}C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4198) (J.; R., SCH.). Gibt bei der Reduktion Äthyl-α-naphthylamin (S. 1222) (B., T.).

Essigsäure-[methyl-α-naphthylamid], Acetyl-methyl-α-naphthylamin $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Durch Kochen von Methyl-α-naphthylamin mit Essigsäureanhydrid (LANDSHOFF, *B.* **11**, 643). Aus α-Acetnaphthalid, gelöst in Xylol, mit Natrium und CH_3I (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2272). — Prismen (aus Wasser). F: 90—91° (LA.), 95° (N., LI.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (LA.). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 864. Gibt beim Kochen mit 10%iger Salpetersäure Methyl-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-nitramin (S. 1263) (N., LI.).

Essigsäure-[äthyl-α-naphthylamid], Acetyl-äthyl-α-naphthylamin $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Äthyl-α-naphthylamin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, *Soc.* **69**, 1434). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. — Liefert mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure N-Äthyl-N-acetyl-4.x-dinitro-naphthylamin-(1) (S. 1264).

Essigsäure-[propyl-α-naphthylamid], Acetyl-propyl-α-naphthylamin $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation von Propyl-α-naphthylamin (S. 1224) mit Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2324). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 94°.

Essigsäure-[phenyl-α-naphthylamid], Acetyl-phenyl-α-naphthylamin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Phenyl-α-naphthylamin (S. 1224) mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 130—150° (STREIFF, *A.* **209**, 154). — Undeutlich ausgebildete Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther.

Essigsäure-[p-tolyl-α-naphthylamid], Acetyl-p-tolyl-α-naphthylamin $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 50 g p-Tolyl-α-naphthylamin (S. 1225) mit 20 g Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflußkühler auf 180° (GNEHM, RÜBEL, *J. pr.* [2] **64**, 497). — Krystalle (aus Essigester). F: 124°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Wird nur schwierig verseift, am leichtesten durch siedendes alkoholisches Kali. Durch kalte konz. Schwefelsäure entsteht eine Monosulfonsäure, durch Erwärmen damit ein Gemisch von Polysulfosäuren.

x-Nitro-[acetyl-p-tolyl-α-naphthylamin] $C_{19}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{17}H_{13}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetyl-p-tolyl-α-naphthylamin durch 1 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure in Eisessig (GNEHM, RÜBEL, *J. pr.* [2] **64**, 506). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Eisessig und Essigester). F: 240°. Schwer löslich in Alkohol.

x-Nitro-[p-tolyl-α-naphthylamin] $C_{17}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{17}H_{14}N$. *B.* Aus seinem Acetylderivat (s. o.) durch siedendes alkoholisches Kali (G., R., *J. pr.* [2] **64**, 506). — Gelbes Pulver (aus Benzol). F: 114°.

[Acetyl-p-tolyl-α-naphthylamin]-sulfonsäure-(x) $C_{19}H_{17}O_4NS = HO_3S \cdot C_{17}H_{13}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetyl-p-tolyl-α-naphthylamin bei längerem Stehen mit kalter konz. Schwefelsäure (G., R., *J. pr.* [2] **64**, 501). — Leicht löslich in konz. Schwefelsäure und Wasser, schwer in mäßig verd. Schwefelsäure. — Natriumsalz und Kaliumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich. — $Ba(C_{19}H_{16}O_4NS)_2$. Krystallisiert nicht.

Essigsäure-[(2-nitro-benzyl)-α-naphthylamid], Acetyl-[2-nitro-benzyl]-α-naphthylamin $C_{19}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von [2-Nitro-benzyl]-α-naphthylamin (S. 1226) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130° (DARIER, MANNASSEWITCH, *Bl.* [3] **27**, 1057). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

Essigsäure-[(4-nitro-benzyl)-α-naphthylamid], Acetyl-[4-nitro-benzyl]-α-naphthylamin $C_{19}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch 2-stdg.

Erhitzen von [4-Nitro-benzyl]-α-naphthylamin (S. 1226) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130° (D., M., *Bl.* [3] **27**, 1061). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in schwach verd. Alkohol.

Essigsäure-di-α-naphthyl-amid, Acetyl-α.α-dinaphthylamin $C_{22}H_{17}ON = (C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Dinaphthylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* **16**, 20). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°.

N-α-Naphthyl-acetiminoäthyläther $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Acetnaphthalid durch Äthyljodid und Silberoxyd beim Erwärmen in Benzollösung (LANDER, *Soc.* **78**, 697). — Gelbe Flüssigkeit, die schnell rot wird. Kp_{12}: 175°. — Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure α-Naphthylamin. — Hydrochlorid. F: 111° (Gasentwicklung).

N.N'-Di-α-naphthyl-acetamidin $C_{22}H_{18}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Wechselwirkung von 1 Mol.-Gew. PCl_3, 3 Mol.-Gew. Acetylchlorid und 6 Mol.-Gew. α-Naphthylamin (A. W. HOFMANN, *J.* **1865**, 415; *Z.* **1866**, 163). — Harzig.

Diacetyl-α-naphthylamin, N-α-Naphthyl-diacetamid $C_{14}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch längeres Kochen von 10 g α-Naphthylamin mit 28,6 g Essigsäureanhydrid, neben α-Acetnaphthalid (S. 1230) (BAMBERGER, *B.* **32**, 1803; SUDBOROUGH, *Soc.* **78**, 539). — Wasserhelle Säulen. Rhombisch bipyramidal (GRUBENMANN, *B.* **32**, 1803; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 388). F: 128—129° (B.), 130° (S.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin (B.).

Propionsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Propionsäure und α-Naphthylamin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116°.

α-Brom-propionsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin und α-Brom-propionylbromid in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2919, 2922). — Nädelchen (aus $CHCl_3$). F: 158°. Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N$. *B.* Entsteht, neben 1.4-Di-α-naphthyl-2.5-dimethyl-3.6-dioxo-piperazin $C_{10}H_7 \cdot N \lt \begin{matrix} CO \cdot CH(CH_3) \\ CH(CH_3) \cdot CO \end{matrix} \gt N \cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 3587) und einer bei 140° schmelzenden Verbindung, aus α-Brom-propionsäure-α-naphthylamid und alkoh. Kali (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2922). — Schmilzt unter Zersetzung bei 207—209°. Unlöslich in Äther und $CHCl_3$.

Buttersäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Buttersäure und α-Naphthylamin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

α-Brom-buttersäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin und α-Brom-butyrylbromid in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2919, 2925). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin.

α-Brom-isobuttersäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Naphthylamin und α-Brom-isobutyrylbromid in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2919, 2929). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroin.

n-Valeriansäure-α-naphthylamid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Valeriansäure und α-Naphthylamin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°.

Isovaleriansäure-α-naphthylamid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 36-stdg. Kochen von α-Naphthylamin mit überschüssiger Isovaleriansäure (MELDOLA, FORSTER, *Chem. N.* **67**, 82). — Nadeln (aus Benzol). F: 125—126°.

α-Brom-isovaleriansäure-α-naphthylamid $C_{15}H_{16}ONBr = C_{10}H_7.NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-bromid und α-Naphthylamin in Benzol (BISCHOFF, *B.* **31**, 3237). — F: 172°.

n-Capronsäure-α-naphthylamid $C_{16}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Capronsäure und α-Naphthylamin im geschlossenen Rohr auf 160—190° (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 1037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°.

Önanthsäure-α-naphthylamid $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Alkohol). F: 106° (R., *Soc.* **93**, 1037).

n-Caprylsäure-α-naphthylamid $C_{18}H_{23}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (R., *Soc.* **93**, 1037).

Pelargonsäure-α-naphthylamid $C_{19}H_{25}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (R., *Soc.* **93**, 1037).

Caprinsäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{27}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (R., *Soc.* **93**, 1037).

Undecansäure-α-naphthylamid, „Undecylsäure"-α-naphthylamid $C_{21}H_{29}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 92° (R., *Soc.* **93**, 1037).

Laurinsäure-α-naphthylamid $C_{22}H_{31}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 100° (R., *Soc.* **93**, 1037).

Myristinsäure-α-naphthylamid $C_{24}H_{35}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (R., *Soc.* **93**, 1037).

Palmitinsäure-α-naphthylamid $C_{26}H_{39}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 106° (R., *Soc.* **93**, 1037).

Stearinsäure-α-naphthylamid $C_{28}H_{43}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 110° (R., *Soc.* **93**, 1037).

α-Naphthylamid der „β-Chlor-crotonsäure" (Bd. II, S. 415) $C_{14}H_{12}ONCl = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von α-Naphthylamin, überschüssiger Natronlauge und dem Chlorid der „β-Chlor-crotonsäure" (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1669). — Prismen (aus Alkohol). F: 169—170°.

α-Naphthylamid der „β-Chlor-isocrotonsäure" (Bd. II, S. 416) $C_{14}H_{12}ONCl = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von α-Naphthylamin, überschüssiger Natronlauge und dem Chlorid der „β-Chlor-isocrotonsäure" (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1668). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

n-Amyl-propiolsäure-α-naphthylamid $C_{18}H_{19}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C:C\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. n-Amyl-propiolsäure-chlorid (Bd. II, S. 487) und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin in Äther (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **132**, 989; *Bl.* [3] **29**, 658; MOUREU, D. R. P. 132802; *C.* **1902** II, 169). — Krystalle (aus Benzol). F: 113—114° (M., D.).

n-Hexyl-propiolsäure-α-naphthylamid $C_{19}H_{21}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C:C\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. n-Hexyl-propiolsäure-chlorid (Bd. II, S. 490) und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin in Äther (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 554; *Bl.* [3] **29**, 659). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 99—100°.

Isolauronolsäure-α-naphthylamid, β-Campholytsäure-α-naphthylamid $C_{19}H_{21}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Aus Isolauronolsäure-chlorid (Bd. IX, S. 59) und α-Naphthylamin in Äther (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Sehr wenig löslich in Petroläther.

Benzoesäure-α-naphthylamid, Benzoyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthylamin und Benzoesäure (A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 1798). Durch mäßiges Erwärmen von 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (CHURCH, *Chem. N.* **5**, 324; HÜBNER, EBELL, *A.* **209**, 324). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58). F: 156° (HÜ., E.; WORMS, *B.* **15**, 1814), 159—160° (A. W. H.), 161—162° (KÜHN, *B.* **19**, 1477). Leicht löslich in Eisessig und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol (WORMS). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel Phenylnaphthothiazol $C_{10}H_6<^{N}_{S}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4202) (A. W. H.).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{23}H_{16}O_7N_4 = C_{17}H_{13}ON + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus Benzoyl-α-naphthylamin und 1.3.5-Trinitro-benzol in Alkohol oder durch Benzoylierung der Additionsverbindung aus α-Naphthylamin + 1.3.5-Trinitro-benzol (S. 1219) (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* **93**, 1340). — Gelbe Nadeln (aus CCl_4). F: 131—132°.

N-α-Naphthyl-benzamidin $C_{17}H_{14}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem α-Naphthylamin auf 200° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1757). — Tafeln (aus Alkohol). F: 141°. — Das salzsaure Salz krystallisiert in Prismen. — Das Chromat ist ein gelber Niederschlag. — Oxalat $C_{17}H_{14}N_2 + C_2H_2O_4$. Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-α-naphthylamid $C_{17}H_{11}O_5N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 414) und α-Naphthylamin (JOHNSON, MEADE, *Am.* **36**, 301). — F: 268°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Thiobenzoesäure-α-naphthylamid $C_{17}H_{13}NS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-α-Naphthyl-benzamidin (s. o.) und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* **11**, 1760). Durch Schmelzen von 2 g Benzoyl-α-naphthylamin (s. o.) mit 1 g P_2S_5 (JACOBSON, *B.* **20**, 1897). — Blättchen. F: 147,5°.

Benzoesäure-[methyl-α-naphthylamid], Benzoyl-methyl-α-naphthylamin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dimethyl-α-naphthylamin (S. 1221) und Benzoylchlorid bei 170—190° (O. HESS, *B.* **18**, 687). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 121°. Leicht löslich in Äther, Aceton, CS_2 und in heißem Alkohol.

Benzoesäure-[phenyl-α-naphthylamid], Benzoyl-phenyl-α-naphthylamin $C_{23}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthylamin (S. 1224) und Benzoylchlorid (STREIFF, *A.* **209**, 154). — Warzen (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Benzoesäure-[p-tolyl-α-naphthylamid], Benzoyl-p-tolyl-α-naphthylamin $C_{24}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolyl-α-naphthylamin (S. 1225) und Benzoylchlorid bei 130—140° (GNEHM, RÜBEL, *J. pr.* [2] **64**, 499). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigester). F: 140°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Alkohol.

Benzoesäure-α-naphthylimid-chlorid, N-α-Naphthyl-benzimidchlorid $C_{17}H_{12}NCl = C_{10}H_7 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-α-naphthylamin und PCl_5 bei gelindem Erwärmen (JUST, *B.* **19**, 984). — F: 60°.

α-Chlor-zimtsäure-α-naphthylamid $C_{19}H_{14}ONCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Chlor-zimtsäure-chlorid (Bd. IX, S. 596) und α-Naphthylamin (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 114). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 134°.

α-Naphthoesäure-α-naphthylamid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthoylchlorid (Bd. IX, S. 648) und α-Naphthylamin (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 42). — Krystallpulver. F: 244° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

β-Naphthoesäure-α-naphthylamid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthoylchlorid (Bd. IX, S. 657) und α-Naphthylamin in Benzol (VIETH, *A.* **180**, 325). Neben N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff (S. 1238) beim Erhitzen von α-Naphthydroxamsäure (Bd. IX, S. 649) mit 1 Mol.-Gew. β-Naphthoylchlorid auf 100° (EKSTRAND, *Öf. Sv.* **1887**, 322). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 157° (V.), 160° (E.). Ziemlich löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (V.).

Oxalsäure-mono-α-naphthylamid, α-Naphthyl-oxamidsäure $C_{12}H_9O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem α-Naphthyl-oxamidsäure-äthylester (s. u.) durch Verseifen mit Barytwasser (BALLÓ, *B.* **6**, 249). Das α-Naphthylaminsalz der α-Naphthyl-oxamidsäure entsteht, wenn man 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin und wenig 90%igem Alkohol 2—3 Stdn. im geschlossenen Rohr im Wasserbad erhitzt (B., *B.* **6**, 247). — *Darst.* Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure auf 140—150° (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1839). — Nadeln. F: 160° (unter Zersetzung); schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, löslich in Alkohol, weniger in Äther (B.). — Salze: B. $KC_{12}H_8O_3N$. Krystalle. — $Ca(C_{12}H_8O_3N)_2$. — $Ba(C_{12}H_8O_3N)_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. — α-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{12}H_9O_3N$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, löslich in $CHCl_3$, CS_2, Äther.

Oxalsäure-äthylester-α-naphthylamid, α-Naphthyl-oxamidsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthylamin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester (BALLÓ, *B.* **6**, 248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Äther.

Oxalsäure-bis-α-naphthylamid, N.N'-Di-α-naphthyl-oxamid $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Entsteht neben α-Formnaphthalid (S. 1229) beim Erhitzen von oxalsaurem α-Naphthylamin auf 200° (ZININ, *A.* **108**, 228). Beim 3—4-stdg. Kochen von Oxalester mit α-Naphthylamin (R. MEYER, MÜLLER, *B.* **30**, 770). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 234° (R. ME., MÜ.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol (Z.). Löslich in Natronlauge (R. ME., MÜ.). — Zerfällt bei starkem Erhitzen in CO und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff (S. 1238) (Z.).

Oxalsäure-nitril-[N-phenyl-N'-α-naphthyl-amidin], N-Phenyl-N'-α-naphthyl-cyanformamidin] $C_{18}H_{13}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff (S. 1241) durch Behandlung mit basischem Bleicarbonat und mit Kaliumcyanid (C. DREYFUS, H. DREYFUS, D. R. P. 153418; *Frdl.* **7**, 278; *C.* **1904 II**, 679). — F: ca. 121°.

Oxalsäure-nitril-[N-o-tolyl-N'-α-naphthyl-amidin], N-o-Tolyl-N'-α-naphthyl-cyanformamidin $C_{19}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-o-Tolyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff (S. 1242) durch Behandlung mit basischem Bleicarbonat und mit Kaliumcyanid (C. DREYFUS, H. DREYFUS, D. R. P. 153418; *Frdl.* **7**, 278; *C.* **1904 II**, 679). — F: ca. 97°.

Oxalsäure-nitril-[N-p-tolyl-N'-α-naphthyl-amidin], N-p-Tolyl-N'-α-naphthyl-cyanformamidin $C_{18}H_{15}N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CN):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(CN)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N-p-Tolyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff (S. 1242) durch Behandlung mit basischem Bleicarbonat und mit Kaliumcyanid (C. Dreyfus, H. Dreyfus, D. R. P. 153418; *Frdl.* **7**, 278; *C.* **1904** II, 679). — F: ca. 151°.

Oxalsäure-bis-α-naphthylamidin, „Cyan-α-naphthylamin" $C_{22}H_{18}N_4 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* α-Naphthylamin, gelöst in wäßr. Alkohol, vereinigt sich bei mehrwöchigem Stehen mit Dicyan (Nordenskjöld, *Öf. Sv.* **1889**, 391). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 198°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in kochendem Benzol. — $C_{22}H_{18}N_4 + 2HCl$.

Oxalsäure-α-naphthylamid-hydroxylamid $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthyl-oxamidsäure-äthylester (S. 1234) und Hydroxylamin (Pickard, Carter, *Soc.* **79**, 844). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 172°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Hydroxylaminsalz. F: 152° (unter Zersetzung).

Oxalsäure-α-naphthylamid-[O-acetyl-hydroxylamid] $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-α-naphthylamid-hydroxylamid durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (P., C., *Soc.* **79**, 845). — Nadeln. F: 170° (unter Zersetzung). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 140—141° (Zers.). — Natriumsalz. Blättchen.

Monothiooxalsäure-bis-α-naphthylamid $C_{22}H_{16}ON_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen des Dithiodiglykolsäure-bis-α-naphthylamids (S. 1246) mit 20%iger Natronlauge (Frerichs, Wildt, *A.* **360**, 116). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 184—185°. Löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-nitril-[N-N'-di-α-naphthyl-amidin], N.N'-Di-α-naphthyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbodi-α-naphthylimid $C_{22}H_{15}N_3 = C_{10}H_7\cdot N:C(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CN$. *B.* Aus N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff (S. 1242) durch Behandlung mit basischem Bleicarbonat und mit KCN (C. Dreyfus, H. Dreyfus, D. R. P. 152019; *C.* **1904** II, 71). — Krystalle (aus Benzol). F: 150°. — Beim Eintragen in erwärmte konz. Schwefelsäure entsteht das Benzoisatin-naphthylimid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3224).

CO, NH >C:N·$C_{10}H_7$

Malonsäure-bis-α-naphthylamid, N.N'-Di-α-naphthyl-malonamid $C_{23}H_{18}O_2N_2 = (C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin beim Erhitzen (Whiteley, *Soc.* **83**, 40). — Hellrote Nadeln (aus Essigsäure). F: 225°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, ziemlich in Eisessig.

Bernsteinsäure-mono-α-naphthylamid, N-α-Naphthyl-succinamidsäure $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst N-α-Naphthyl-succinimid (Syst. No. 3201) in warmer Kalilauge und fällt durch Salzsäure (Pellizzari, Matteucci, *A.* **248**, 158). — Nadeln (aus Alkohol) oder Schuppen (aus Wasser). F: 171°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Spaltet sich bei höherer Temperatur in N-α-Naphthyl-succinimid und H_2O.

Bernsteinsäure-bis-α-naphthylamid, N.N'-Di-α-naphthyl-succinamid $C_{24}H_{20}O_2N_2 = [C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben N-α-Naphthyl-succinimid (Syst. No. 3201) beim 12-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Bernsteinsäure und α-Naphthylamin auf 190° (Hübner, *A.* **209**, 382). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, schwer in Eisessig.

Brenzweinsäure-mono-α-naphthylamid $C_{15}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem durch Erhitzen von 2 Tln. Brenzweinsäure und 5 Tln. α-Naphthylamin auf 150° erhaltenen N-α-Naphthyl-brenzweinsäureimid mit Natronlauge und Alkohol (Boettinger, *Ch. Z.* **19**, 2081). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161° (B., *Ch. Z.* **19**, 2081). — $Ca(C_{15}H_{14}O_3N)_2 + 3H_2O$ (B., *Ar.* **234**, 189). — $Ba(C_{15}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$ (B., *Ar.* **234**, 189).

Brenzweinsäure-bis-α-naphthylamid $C_{25}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* In geringer Menge, neben viel N-α-Naphthyl-brenzweinsäureimid, beim Erhitzen von 2 Tln. Brenzweinsäure mit 5 Tln. α-Naphthylamin (Boettinger, *Ch. Z.* **19**, 2081). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 243—244°.

α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-mono-α-naphthylamid $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und α-Naphthylamin in Äther (Kerp, Dissertation [Bonn 1890], S. 16, 18). — Nadeln. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 154—155° (Kerp, *B.* **30**, 616).

$\alpha.\alpha'$-Dimethyl-glutarsäure-mono-α-naphthylamid $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der $\alpha.\alpha'$-Dimethyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) und α-Naphthylamin auf dem Wasserbad (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 238). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Geht durch 3 Minuten langes Sieden unter gewöhnlichem Druck in das α-Naphthylimid $C_{10}H_7 \cdot N{<}{}^{CO \cdot CH(CH_3)}_{CO \cdot CH(CH_3)}{>}CH_2$ (Syst. No. 3201) über [1]).

Fumarsäure-bis-α-naphthylamid, N.N'-Di-α-naphthyl-fumaramid $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von [l-Äpfelsäure]-bis-α-naphthylamid (S. 1248) mit Essigsäureanhydrid, neben Acetyläpfelsäure-bis-α-naphthylamid (BISCHOFF, *B.* **24**, 2005). — Krystallpulver (aus Anilin). Bleibt bei 360° unverändert. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Eisessig, löslich in Nitrobenzol und Anilin.

Phthalsäure-mono-α-naphthylamid, N-α-Naphthyl-phthalamidsäure $C_{18}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von N-α-Naphthyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit $10^0/_0$iger Natronlauge auf dem Wasserbade (PIUTTI, *G.* **15**, 480; J. B. TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1891). Aus N-Phenyl-phthalamidsäure (S. 311) und anderen N-Aryl-phthalamidsäuren beim Erhitzen mit α-Naphthylamin auf 100° (J. B. T., R., *Am. Soc.* **30**, 1886). — Nadeln. F: 189° (J. B. T., R.); schmilzt bei 183—185° unter Bildung von N-α-Naphthyl-phthalimid und Wasser (P.).

Verbindung $C_{35}H_{29}O_2N_3$. *B.* Aus N-α-Naphthyl-phthalamidsäure beim Erwärmen mit Benzylamin (J. B. TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1892). — Krystallkörner (aus $95^0/_0$igem Alkohol). F: 156—157°. Löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Wird durch Sodalösung in Benzylamin und N-α-Naphthyl-phthalamidsäure gespalten.

α-Naphthyl-carbamidsäure-äthylester, α-Naphthyl-urethan $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Chlorameisensäureäthylester (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 657). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_{13}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthyl]-ester (Bd. III, S. 11) und α-Naphthylamin (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 18). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Liefert mit verd. Kalilauge die Verbindung $C_{10}H_7 \cdot N{<}{}^{CO \cdot O}_{CH_2 \cdot CH_2}$ (Syst. No. 4271) und mit konz. Kalilauge [β-Oxy-äthyl]-α-naphthylamin (S. 1226).

α-Naphthyl-carbamidsäure-propylester $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylalkohol und α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, KANSKY, *Bio. Z.* **20**, 446). — Tafeln (aus Ligroin). F: 80°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-[$\beta.\gamma$-dichlor-propyl]-ester $C_{14}H_{13}O_2NCl_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Chlorameisensäure-[$\beta.\gamma$-dichlor-propyl]-ester (Bd. III, S. 12) (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-isopropylester $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureisopropylester (Bd. III, S. 12) und α-Naphthylamin in Alkohol (SPICA, DE VARDA, *G.* **17**, 169). Aus Isopropylalkohol und α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, KANSKY, *Bio. Z.* **20**, 447). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Ligroin). F: 78—79° (SP., DE V.), 105—106° (N., K.).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[$\beta.\beta'$-dichlor-isopropyl]-ester $C_{14}H_{13}O_2NCl_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[$\beta.\beta'$-dichlor-isopropyl]-ester (Bd. III, S. 12) und α-Naphthylamin unter Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 20). — Nadeln. F: 115°. — Gibt mit Kalilauge die Verbindung $C_{10}H_7 \cdot N{<}{}^{CO \cdot O}_{CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl}$ (Syst. No. 4271).

α-Naphthyl-carbamidsäure-butylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Butylalkohol und α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, KANSKY, *Bio. Z.* **20**, 447). — Tafeln (aus Ligroin). Erweicht bei 69°, schmilzt bei 71—72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Naphthyl-carbamidsäure-sek.-butyl-ester $C_{15}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Tafeln (aus Ligroin). F: 97—98° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 447).

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von AUWERS, *A.* **443**, 312.

α-Naphthyl-carbamidsäure-isobutylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 103—105° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 447).

α-Naphthyl-carbamidsäure-tert.-butylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. Tafeln (aus Ligroin). F: 100—101° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 448).

α-Naphthyl-carbamidsäure-[diäthylcarbin]-ester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3)_2$. Büschel feiner Nadeln (aus Ligroin). F: 76—79° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 448).

α-Naphthyl-carbamidsäure-akt.-amyl-ester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroin). F: 82° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 448).

α-Naphthyl-carbamidsäure-tert.-amyl-ester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Spießige Krystalle (Tafeln) (aus Ligroin). F: 71—72° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 448).

α-Naphthyl-carbamidsäure-isoamylester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 67—68° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 448).

α-Naphthyl-carbamidsäure-n-heptyl-ester $C_{18}H_{23}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 62° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 449).

α-Naphthyl-carbamidsäure-n-octyl-ester $C_{19}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 66° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 449).

α-Naphthyl-carbamidsäure-cetylester $C_{27}H_{41}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 81—82° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 449).

α-Naphthyl-carbamidsäure-allylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Tafeln (aus Ligroin). F: 109° (N., K., *Bio. Z.* **20**, 449).

α-Naphthyl-carbamidsäure-phytylester $C_{31}H_{47}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{39}$. *B.* Aus Phytol (Bd. I, S. 453) und α-Naphthylisocyanat (Willstätter, Hocheder, *A.* **354**, 253). — Farblose, radial angeordnete Nadeln (aus Methylalkohol). F: 23,5—29,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin.

α-Naphthyl-carbamidsäure-geranylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Geraniol (Bd. I, S. 457) und α-Naphthylisocyanat (Schimmel & Co., Bericht vom Oktober **1906**, S. 32; *C.* **1906** II, 1497). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 47—48°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-linalylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH{:}CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Man läßt ein Gemisch von Linalool (Bd. I, S. 460) und α-Naphthylisocyanat mehrere Tage stehen und erwärmt dann nach mehreren Stunden (Schimmel & Co., Bericht Oktober **1906**, S. 33; *C.* **1906** II, 1497). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 53°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-α-terpinylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Terpineol (F: 35°) (Bd. VI, S. 58) und α-Naphthylisocyanat (Schimmel & Co., Bericht vom Oktober **1906**, S. 33; *C.* **1906** II, 1497). — Federartige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 147—148°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-β-terpinylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3){:}CH_2$. *B.* Aus β-Terpineol (F: 32°) (Bd. VI, S. 62) und α-Naphthylisocyanat (Schimmel & Co., Bericht vom Oktober **1906**, S. 33; *C.* **1906** II, 1497). — Prismen (aus Alkohol). F: 83—84°.

α-Naphthyl-carbamidsäureester des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ aus Gingergrasöl, „α-Naphthyl-carbamidsäure-dihydrocuminylester" $C_{21}H_{23}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}$. *B.* Aus „Dihydrocuminalkohol" (Bd. VI, S. 97) und α-Naphthylisocyanat (Schimmel & Co., Bericht vom Oktober **1906**, S. 33; *C.* **1906** II, 1497). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 146° bis 147°.

Bis-[α-naphthylaminoformyl]-[d-weinsäure]-dimethylester $C_{28}H_{24}O_8N_2 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dimethylester der d-Weinsäure (Bd. III, S. 510) und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von Benzol und etwas Natrium auf dem Wasserbade (Vallée, *A. ch.* [8] **15**, 390). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 183°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Aceton. $[\alpha]_D$: —26,5° (in Aceton; c = 2,7090), —107,3° (in Benzol; c = 0,4584), —24,4° (in Alkohol; c = 0,4082).

Bis-[α-naphthylaminoformyl]-[d-weinsäure]-diäthylester $C_{30}H_{28}O_8N_2 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)-]_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Äther und kaltem Aceton, löslich in kaltem Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D$: —14,9° (in Aceton; c = 1,2895), —77,9° (in Benzol; c = 0,5346) (V., *A. ch.* [8] **15**, 392).

Bis-[α-naphthylaminoformyl]-[d-weinsäure]-dipropylester $C_{32}H_{32}O_8N_2 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)-]_2$. Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich in Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol,

unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$: —5,95° (in Aceton; c = 1,403), —55,3° (in Benzol; c = 1,0555) (V., *A. ch.* [8] 15, 393).

Bis-[α-naphthylaminoformyl]-[d-weinsäure]-diisobutylester $C_{34}H_{36}O_8N_2$ = {$C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$—}$_2$. Prismatische Tafeln (aus 80%/igem Alkohol). F: 138,5°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich in Benzol, löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —3,1° (in Aceton; c = 2,658), —53,5° (in Benzol; c = 1,021) (V., *A. ch.* [8] 15, 394).

α-Naphthyl-harnstoff $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von α-Naphthylamin in wasserfreiem Äther mit Cyansäuregas (H. SCHIFF, *A.* 101, 90). Durch Vermischen der wäßr. Lösungen von salzsaurem α-Naphthylamin und Kaliumcyanat (YOUNG, CLARK, *Soc.* 71, 1200; *J. pr.* [2] 60, 256). Aus α-Naphthylamin und Kaliumcyanat in Eisessig bei 100° (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] 59, 278). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphthylamin auf 150—170°, neben N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff (s. u.) (PAGLIANI, *G.* 9, 30; *B.* 12, 385). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 213—214° (Y., CL.; WA., WL.); erstarrt wieder bei 218° (Y., CL.), 215—220° (WA., WL.) und zeigt dann unter Übergang in N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff den Schmelzpunkt 284—286° (Y., CL.), 295—296° (WA., WL.). Kaum löslich in Wasser, löslich in Äther, sehr leicht löslich in Alkohol (H., SCH.). Läßt sich nicht nitrosieren (WA., WL.).

N-l-Menthyl-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{28}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Menthyl]-isocyanat (S. 25) und α-Naphthylamin (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 91, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. $[\alpha]_D$: —70,31° (in Pyridin; 0,2649 g in 25 ccm Lösung).

N-Bornyl-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{26}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Bornylisocyanat (S. 49) und α-Naphthylamin in Benzol (FORSTER, ATTWELL, *Soc.* 85, 1191). — Weiße Nadeln (aus heißem absol. Alkohol). Sehr wenig löslich in siedendem Petroläther, löslich in absol. Alkohol.

N-Phenyl-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylurethan (S. 320) und α-Naphthylamin; daneben entsteht N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff (s. u.) (DIXON, *Soc.* 79, 105). Bei der Hydrolyse von N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-naphthylaminoformyl]-methylendiamin (S. 1239) (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* 95, 497). — Schmilzt bei 222—223°, wird dann wieder fest und schmilzt ca. 20° höher von neuem (D.).

N-[3-Brom-phenyl]-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{17}H_{13}ON_2Br = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3-Brom-phenylisocyanat (S. 635) und α-Naphthylamin in Benzol (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 45). — Nadeln (aus Benzol). F: 250°.

N-p-Tolyl-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylisocyanat (S. 1244) und p-Toluidin in äther. Lösung (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* 95, 502). Bei der Hydrolyse von N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-naphthylaminoformyl]-methylendiamin (S. 1239) (SE., SH.). — Nadeln. F: 234° (korr.). Schwer löslich in Petroläther, Chloroform und Äther.

N-Benzyl-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt Phosgen auf trocknes, in einer Retorte zum Schmelzen erhitztes salzsaures Benzylamin streichen und bringt das so entstandene Gemenge von Benzylisocyanat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:CO$ und Benzylcarbamidsäurechlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COCl$ mit α-Naphthylamin in Alkohol zur Reaktion (KÜHN, RIESENFELD, *B.* 24, 3818). — Blättchen (aus Alkohol). F: 203°.

N-β-Phenäthyl-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{19}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Naphthylisocyanat auf β-Phenäthylamin (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 348). — Nadeln (aus 95%/igem Alkohol). F: 209—210°. Unlöslich in Wasser.

N-Methyl-N-β-phenäthyl-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{20}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-β-phenäthyl-amin und α-Naphthylisocyanat (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 352). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, schwer in Wasser.

N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-α-naphthyl-oxamid (S. 1234) (DELBOS, *A.* 94, 370; ZININ, *A.* 109, 229). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphthylamin auf 150—170°, neben α-Naphthyl-harnstoff (s. o.) (PAGLIANI, *G.* 9, 30; *B.* 12, 385). Aus α-Naphthyl-harnstoff durch plötzliches Erhitzen auf 220°, unter Abspaltung von Harnstoff (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] 59, 278; YOUNG, CLARK, *Soc.* 71, 1201; *J. pr.* [2] 60, 256). Aus Phenylurethan und α-Naphthylamin bei 220—230° (DIXON, *Soc.* 79, 106). Aus α-Naphthylamin und Phosgen bei 130° (VITTENET, *Bl.* [3] 21, 950). Neben β-Naphthoesäure-α-naphthylamid (S. 1234), aus α-Naphthhydroxamsäure (Bd. IX, S. 649) und 1 Mol.-Gew. β-Naphthoylchlorid bei 100° (EKSTRAND, *Öf. Sv.* 1887, 322). Neben α-Naphthoesäure beim Erwärmen von α.α-Dinaphthhydroxamsäure (Bd. IX, S. 650) mit 1 Mol.-Gew. wäßr. Kalilauge (E., *Öf. Sv.* 1887,

320). — Nadeln. F: 314—315° (Sublimation) (V.), 286—287° (unter Zersetzung) (D.), 284° bis 286° (Y., C.), 282° (E.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (P.; E.).

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[α-naphthylaminoformyl]-methylendiamin $C_{35}H_{28}O_2N_4$ = $[C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)]_2CH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methylendianilin (S. 184) und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylisocyanat (S. 1244) in trocknem Äther oder Benzol (Senier, Shepheard, *Soc.* **95**, 497). — Nadeln. Wird bei 218° dunkel, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 229° (korr.). Fast unlöslich in Benzol oder Petroläther, löslich in Äther oder Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton. — Gibt bei der Hydrolyse Formaldehyd und N-Phenyl-N'-α-naphthyl-harnstoff (S. 1238).

N.N'-Di-p-tolyl-N.N'-bis-[α-naphthylaminoformyl]-methylendiamin $C_{37}H_{32}O_2N_4$ = $[C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)]_2CH_2$. *B.* Aus Methylen-di-p-toluidin (S. 908) und α-Naphthylisocyanat in Benzol (Se., Sh., *Soc.* **95**, 501). — Nadeln (aus Benzol). F: 223,5—224,5° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, Petroläther und Benzol, leichter in Essigester, Chloroform oder Eisessig.

N-α-Naphthyl-N'-acetyl-harnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylchlorid aus α-Naphthyl-harnstoff neben α-Acetnaphthalid (Young, Clark, *Soc.* **71**, 1201). Beim Erhitzen von Acetylurethan (Bd. III, S. 26) mit α-Naphthylamin auf 150° (Y., C., *Soc.* **73**, 365). — Nadeln. F: 214—215°; ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol (Y., C., *Soc.* **71**, 1201).

N-α-Naphthyl-N'-stearoyl-harnstoff $C_{29}H_{44}O_2N_2$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des N-α-Naphthyl-N'-stearoyl-thioharnstoffs (S. 1242) mit Alkohol und $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **69**, 1601). — Nadeln. F: 114—115°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

N-α-Naphthyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{18}H_{14}O_2N_2$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Präparat von Young, Clark. *B.* Aus α-Naphthyl-harnstoff und Benzoylchlorid, neben Benzoyl-α-naphthylamin (S. 1233) (Young, Clark, *Soc.* **71**, 1202). — Nadeln. F: 243° bis 243,5°.

Präparat von Wheeler, Johnson. *B.* Aus N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester (Bd. IX, S. 218) und α-Naphthylamin (Wheeler, Johnson, *Am.* **24**, 211). — Prismen. F: 165—166°.

N-α-Naphthyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-[α-Naphthyl]-allophansäure-äthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäure-α-naphthylamid-[O-acetyl-hydroxylamid] (S. 1235) durch Kochen seines Natriumsalzes mit absol. Alkohol (Pickard, Carter, *Soc.* **79**, 845). — Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 170—170,5°.

Allophansäure-α-naphthylamid, ω-[α-Naphthyl]-biuret $C_{12}H_{11}O_2N_3$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus ω-[α-Naphthyl]-allophansäure-äthylester (s. o.) durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak-Lösung im Druckrohr auf 100° (P., C., *Soc.* **79**, 845). Aus dem Ammoniumsalz des Oxalsäure-α-naphthylamid-[O-acetyl-hydroxylamids] (S. 1235) durch Kochen mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat (P., C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210—211°. Schwer löslich in Wasser und Äther. Gibt die Biuretreaktion nicht.

Carbonyl-bis-[ω-(α-naphthyl)-harnstoff] (?) $C_{23}H_{18}O_3N_4$ = $(C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CO$(?) [1]). *B.* Aus dem Natriumsalz des Oxalsäure-α-naphthylamid-[O-acetyl-hydroxylamids] (S. 1235) durch Kochen mit Wasser (P., C., *Soc.* **79**, 845). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 202—203°, erstarrt dann wieder und bleibt noch bei 290° fest.

ω-[α-Naphthyl]-ureidoessigsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-glycin, ω-[α-Naphthyl]-hydantoinsäure $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll (Bd. IV, S. 333) und α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von Kalilauge (Neuberg, Manasse, *B.* **39**, 2362). — Farblose Nadeln. F: 190,5—191,5° — Bariumsalz. Unlösliche Nadeln.

[α-Naphthylaminoformyl]-glycyl-glycin $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycylglycin (Bd. IV, S. 371) und α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von Natronlauge (N., M., *B.* **38**, 2364). — Nädelchen. F: 217°. — Bariumsalz. Ziemlich leicht löslich.

Akt. α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-propionsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-l-alanin $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Alanin (Bd. IV, S. 385) in Natronlauge durch α-Naphthylisocyanat (Neuberg, Rosenberg, *Bio. Z.* **5**, 456). — Nadeln (aus heißem verd. Alkohol). F: 202° (Zers.).

Inakt. α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-propionsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-dl-alanin $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von Natronlauge (Neuberg, Manasse, *B.* **38**, 2363). — Nädelchen. F: 198°.

---

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienene Arbeit von Dains, Greider, Kidwell, *Am. Soc.* **41** [1919], 1009.

α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-buttersäure $C_{15}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Amino-buttersäure (Bd. IV, S. 408) und α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von NaOH (N., M., *B.* **38**, 2363). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 194—195°.

δ-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-n-valeriansäure $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer δ-Amino-n-valeriansäure (Bd. IV, S. 418) in Natronlauge durch α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, ROSENBERG, *Bio. Z.* **5**, 458). — Nädelchen. F: 195° bis 196°.

[α-Naphthylaminoformyl]-dl-leucyl-glycin $C_{19}H_{23}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin (Bd. IV, S. 448) in Natronlauge durch α-Naphthylisocyanat (N., R., *Bio. Z.* **5**, 459). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 186°.

Akt. α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-sek.-butyl-essigsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-d-isoleucin $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Isoleucin (Bd. IV, S. 454) in Natronlauge durch α-Naphthylisocyanat (N., R., *Bio. Z.* **5**, 457). — Nadeln. Erweicht bei 176° und schmilzt bei 178° unter Aufschäumen.

Inakt. β-Oxy-α-[ω-(α-naphthyl)-ureido]-propionsäure, N-[α-Naphthylaminoformyl]-dl-serin $C_{14}H_{14}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dl-Serin (Bd. IV, S. 511) in Natronlauge durch α-Naphthylisocyanat (N., R., *Bio. Z.* **5**, 458). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192°.

Bis-{β-[ω-(α-naphthyl)-ureido]-β-carboxy-äthyl}-disulfid, N.N'-Bis-[α-naphthylaminoformyl]-l-cystin $C_{28}H_{26}O_6N_4S_2 = [C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus l-Cystin (Bd. IV, S. 507) und α-Naphthylisocyanat bei Gegenwart von Kalilauge (NEUBERG, MANASSE, *B.* **38**, 2364). — Natriumsalz. Schwer löslich. — Kaliumsalz. Nadeln.

α-Oxy-β-[ω-(α-naphthyl)-ureido]-buttersäure $C_{15}H_{16}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-β-amino-buttersäure (Bd. IV, S. 513) und α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von Natronlauge (NEUBERG, *Bio. Z.* **1**, 298). — Zersetzt sich oberhalb 170°.

Akt. [ω-(α-Naphthyl)-ureido]-bernsteinsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-l-asparaginsäure $C_{15}H_{14}O_5N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Asparaginsäure (Bd. IV, S. 472) in Natronlauge durch α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, ROSENBERG, *Bio. Z.* **5**, 457). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 96°, schmilzt bei 115° unter Schäumen.

Monoamid, [α-Naphthylaminoformyl]-l-asparagin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin in Natronlauge durch α-Naphthylisocyanat (N., R., *Bio. Z.* **5**, 457). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199°.

α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-glutarsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-glutaminsäure $C_{16}H_{16}O_5N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glutaminsäure (Bd. IV, S. 488) und α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von Natronlauge (NEUBERG, MANASSE, *B.* **38**, 2364). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 236—237°.

N-Cyan-α-naphthylamin, α-Naphthyl-cyanamid $C_{11}H_8N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CN$. *B.* Man erhitzt eine alkal. Lösung von N'-Oxy-N-α-naphthyl-thioharnstoff (S. 1243) (VOLTMER, *B.* **24**, 383). Aus α-naphthyl-dithiocarbamidsaurem Ammonium (S. 1243), 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ und Alkali (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 380). Aus äquimolekularen Mengen α-Naphthylamin und Bromcyan (Bd. III, S. 39) in Gegenwart von wäßr. Alkalidicarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (V.; H., B.; P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; die alkoh. Lösung fluoresciert nach Zusatz eines Tropfens Natronlauge blau (V.). — Das Alkalisalz liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid [4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-cyanamid (Syst. No. 2180) (P., *C. r.* **143**, 343; *Bl.* [3] **35**, 1121; *A. ch.* [8] **15**, 237). — $AgC_{11}H_7N_2$ (V.).

N.N'-Diphenyl-N''-α-naphthyl-guanidin $C_{23}H_{19}N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und α-Naphthylamin in alkoh. Lösung mit Bleioxyd (TIEMANN, *B.* **3**, 7). — Krystallinische Krusten (aus Alkohol). F: 155°. — Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle.

N-Phenyl-N'-tolyl-N''-α-naphthyl-guanidin $C_{24}H_{21}N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Behandeln einer alkoh. Lösung von N-Phenyl-N'-tolyl-thioharnstoff — erhalten aus Phenylsenföl und einem Toluidin — und α-Naphthylamin mit PbO (TIEMANN, *B.* **3**, 7). — Helles, sprödes Harz. F: unterhalb 60°. — Das salpetersaure Salz ist krystallinisch und schwer löslich.

N.N'-Di-[ar.-tetrahydro-α-naphthyl]-N-α-naphthyl-guanidin $C_{31}H_{31}N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_{10}H_{11})\cdot NH\cdot C_{10}H_{11}$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(NH\cdot C_{10}H_{11})_2$. *B.* Aus N.N'-Di-[ar.-tetra-

hydro-α-naphthyl]-thioharnstoff (S. 1198) und α-Naphthylamin durch PbO (SCHALL, *J. pr.* [2] **84**, 267). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 177—179°.

N.N'-Di-α-naphthyl-guanidin $C_{21}H_{17}N_3$ = $(C_{10}H_7\cdot NH)_2C:NH$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(NH_2)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Leiten von Chlorcyan durch erwärmtes α-Naphthylamin (PERKIN, *A.* **98**, 238). Beim Erhitzen von S-Methyl-N.N'-di-α-naphthyl-isothioharnstoff (S. **1244**) mit alkoh. Ammoniak auf 150° (EVERS, *B.* **21**, 969). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°; entwickelt bei 260° α-Naphthylamin; fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther (P.). — Die Salze sind meist amorph und schwer löslich in Wasser (P.). — $C_{21}H_{17}N_3$+HCl. Amorph, sehr löslich in Alkohol und Äther (P.). — $2C_{21}H_{17}N_3$ + 2HCl + $PtCl_4$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol) (P.).

N-α-Naphthyl-N'-guanyl-guanidin, ω-[α-Naphthyl]-biguanid $C_{12}H_{13}N_5$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Monohydrochlorid entsteht durch Erhitzen von Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) mit salzsaurem α-Naphthylamin in 95%/igem Alkohol im Druckrohr auf 110—115° (SMOLKA, HALLA, *M.* **22**, 1146). — Blättchen mit ½ Molekül Wasser (aus Alkohol + Wasser). F: 158°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in 50 Tln. siedendem Wasser, in 930 Tln. Wasser bei 20°, löslich in Chloroform. — Wird durch alkoh. Kalilauge zum Teil in Ammoniak und α-Naphthylamin zersetzt. — $Cu(C_{12}H_{12}N_5)_2$. Bildet wasserfrei ein violettes, mit $2H_2O$ ein rosenrotes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{12}H_{13}N_5$ + HCl. Nadeln. Löslich in 22 Tln. siedenden 95%/igen Alkohols, löslich in 52,6 Tln. Wasser von 19°. — $C_{12}H_{13}N_5$ + 2HCl. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{12}H_{13}N_5$ + H_2SO_4. Krystalle mit $1^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 44 Tln. Wasser von 17,5°. — $C_{12}H_{13}N_5$ + HNO_3. Nadeln. Löslich in 122,4 Tln. Wasser von 25°. — $2C_{12}H_{13}N_5$ + $CuCl_2$ + $2^1/_2H_2O$. Rosenrote Nädelchen. — $2C_{12}H_{13}N_5$ + $CuSO_4$ + $2H_2O$. Rosenrotes mikrokrystallinisches Pulver. Schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $2C_{12}H_{13}N_5$ + $Cu(NO_3)_2$. Rosenrotes mikrokrystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{13}N_5$ + 2HCl + $PtCl_4$. Gelb, krystallinisch.

α-Naphthyl-thiocarbamidsäure-S-methylester $C_{12}H_{11}ONS$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. S-Methyl-N.N'-di-α-naphthyl-isothioharnstoff (S. **1244**) mit 5 Tln. 20%/iger Schwefelsäure auf 160° (EVERS, *B.* **21**, 970). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in verd. Alkohol, Äther und Benzol.

α-Naphthyl-thiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester, α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat der β-Mercapto-propionsäure $C_{14}H_{13}O_3NS$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 151°; schwer löslich, außer in Alkohol (LANGLET, *Öf. Sv.* **1892**, 310).

α-Naphthyl-thioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt eine wäßr. Lösung von salzsaurem α-Naphthylamin mit Ammoniumrhodanid im Wasserbade (DE CLERMONT, WEHRLIN, *Bl.* [2] **26**, 126). Aus dem Ammoniumsalz der α-Naphthyldithiocarbamidsäure in wäßr. Suspension mit 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 380). — Prismen (aus Alkohol). F: 198° (DE CL., W.; H., B.). Schwer löslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol, ziemlich in kochendem Alkohol (DE CL., W.). — Gibt in siedend-wäßriger Suspension beim Versetzen mit Salzsäure und dann mit H_2O_2-Lösung

3.5-Diimino-2.4-di-α-naphthyl-1.2.4-thiodiazoltetrahydrid $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_7\cdot N\cdot S}{C_{10}H_7\cdot N\cdot C:NH}$ (Syst. No. 4560) (HECTOR, *B.* **23**, 359; **25** Ref., 799).

N-[d-sek.-Butyl]-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{15}H_{18}N_2S$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl (Bd. IV, S. 161) und α-Naphthylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 63). — Krystalle. F: 135°. $[\alpha]_D^{20}$: +24,94° (in n/16-alkoh. Lösung), $[\alpha]_D^{20}$: +22,6° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N-Allyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) (ZININ, *A.* **84**, 346). — Krystalle. F: 130° (Z.), 145° (PRAGER, *B.* **22**, 3000). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther (Z.). — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in 2-α-Naphthylimino-5-methyl-thiazoltetrahydrid $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot HC—S}{H_2C\cdot NH}>C:N\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 4271) über (P.).

N-Phenyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und α-Naphthylamin (A. W. HOFMANN, *J.* **1858**, 350). Aus α-Naphthylsenföl und Anilin (HALL, *J.* **1858**, 350). — Blätter. F: 158—159° (MAINZER, *B.* **15**, 1414), 162—163° (FÖRSTER, *B.* **21**, 1869). Schwer löslich in Alkohol und Äther (A. W. H.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° in Anilin, α-Naphthylamin, Phenylsenföl

und α-Naphthylsenföl (M.). Liefert mit CH_3I S-Methyl-N-phenyl-N'-α-naphthyl-isothioharnstoff (S. 1243) (F.). Gibt mit Äthylenbromid die beiden Verbindungen

$$C_{10}H_7\cdot N:C\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot CH_2}{S\text{———}CH_2} \text{ und } C_6H_5\cdot N:C\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_{10}H_7)\cdot CH_2}{S\text{———}CH_2}$$ (Syst. No. 4271) (F.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthylsenföl und Methylanilin (BILLETER, RIVIER, *B.* **37**, 4326). — Krystalle. F: 135,5—136°.

N-Äthyl-N-phenyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthylsenföl und Äthylanilin (B., R., *B.* **37**, 4326). — Tafeln. F: 129—129,5°.

N-o-Tolyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und α-Naphthylamin oder aus α-Naphthylsenföl und o-Toluidin in Alkohol (MAINZER, *B.* **15**, 1416). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in o-Toluidin, α-Naphthylamin, α-Naphthylsenföl und wenig o-Tolylsenföl.

N-p-Tolyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und α-Naphthylamin in Alkohol (MAINZER, *B.* **15**, 1416). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 168°. Wird von konz. Salzsäure bei 150° gespalten in p-Toluidin, α-Naphthylamin, p-Tolylsenföl und viel α-Naphthylsenföl.

N-Benzyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl und α-Naphthylamin in Alkohol (DIXON, *Soc.* **59**, 558). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°.

N-[4-Äthyl-phenyl]-N'-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthylsenföl und 4-Amino-1-äthyl-benzol (S. 1090) in Alkohol (MAINZER, *B.* **16**, 2022). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Mäßig löslich in heißem Alkohol und Äther. Zerfällt beim Kochen mit konz. Phosphorsäure in 4-Äthyl-phenylsenföl, α-Naphthylsenföl, α-Naphthylamin und 4-Amino-1-äthyl-benzol.

N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Kochen von α-Naphthylamin mit CS_2 und absol. Alkohol (DELBOS, *A.* **64**, 371; BERGER, *B.* **12**, 1860), rascher in Gegenwart von Schwefel (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246). Beim Schütteln eines Gemenges von 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin und 1 Mol.-Gew. CS_2 mit 1 Mol.-Gew. H_2O_2 (in 3%iger wäßr. Lösung) (v. BRAUN, *B.* **35**, 825; vgl. *B.* **33**, 2726). Aus α-naphthyldithiocarbamidsaurem Ammonium beim Erhitzen mit Wasser (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 380). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 207,5° (korr.) (EVERS, *B.* **21**, 963). Fast unlöslich in Äther, CS_2, Benzol (E.), sehr wenig löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig (B.).

N-α-Naphthyl-N'-acetalyl-thioharnstoff $C_{17}H_{22}O_2N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Naphthylsenföl und Amino-acetal (Bd. IV, S. 308), gelöst in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **25**, 2371). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Ligroin, schwerer in kaltem Alkohol.

N-α-Naphthyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Acetylthiocarbimid (Bd. III, S. 173) (MIQUEL, *Bl.* [2] **28**, 103). Durch Erhitzen von N-α-Naphthyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 1244) zum Schmelzen (HUGERSHOFF, KÖNIG, *B.* **33**, 3031). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (H., K.), 198° (M.). Löslich in 40 Tln. siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in Äther (M.). — Liefert durch Erwärmen mit Natronlauge α-Naphthyl-thioharnstoff (S. 1241) und Essigsäure (H., K., *B.* **33**, 3034).

N-α-Naphthyl-N'-isobutyryl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und α-Naphthylamin (DIXON, *Soc.* **69**, 865). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167,5—168,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform.

N-α-Naphthyl-N'-isovaleryl-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und α-Naphthylamin in Alkohol (D., *Soc.* **67**, 1044). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

N-α-Naphthyl-N'-stearoyl-thioharnstoff $C_{29}H_{44}ON_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus Stearoylthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und α-Naphthylamin in Alkohol (D., *Soc.* **69**, 1601). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 80—81°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-α-Naphthyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{18}H_{14}ON_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylthiocarbimid (Bd. IX, S. 222) und α-Naphthylamin in viel Äther (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 326). — Gelbe metallglänzende Prismen (aus Alkohol). F: 172—173°. Löslich in 50 Tln. kochendem Alkohol, unlöslich in Äther.

N-α-Naphthyl-N'-cinnamoyl-thioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus — nicht isoliertem — Cinnamoylthiocarbimid (aus Cinnamoylchlorid und Bleirhodanid) und α-Naphthylamin in Benzol (DIXON, *Soc.* **67**, 1048). — Nadeln (aus Benzol). F: 203—204° (korr.).

Bernsteinsäure-bis-[ω-(α-naphthyl)-thioureid], Succinyl-bis-[ω-(α-naphthyl)-thioharnstoff] $C_{26}H_{22}O_2N_4S_2 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus Succinylbisthiocarbimid (Bd. III, S. 174) und α-Naphthylamin in Benzol (DIXON, DORAN, *Soc.* **97**, 569). — Pulver. Schmilzt bei 224—225° (korr.) unter Zersetzung.

N-α-Naphthyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-α-Naphthyl-thioharnstoff-N'-carbonsäuremethylester, a-α-Naphthyl-monothioallophansäure-methylester [1]) $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und α-Naphthylamin (DORAN, *Soc.* **79**, 909). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

N-α-Naphthyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N-α-Naphthyl-thioharnstoff-N'-carbonsäureäthylester, a-α-Naphthyl-monothioallophansäure-äthylester [1]) $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und α-Naphthylamin in Benzol (DORAN, *Soc.* **69**, 328). — F: 183—183,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol.

a-α-Naphthyl-c-thiocarbonyl-monothiobiuret [1]) $C_{12}H_9ON_3S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot N:CS$. *B.* Aus (dem bei der Reaktion zwischen Bleirhodanid und Phosgen entstandenen, nicht isolierten) Carbonylbisthiocarbimid und α-Naphthylamin (DIXON, *Soc.* **93**, 94). — Gelbliches Pulver. Schmilzt bei 181—182° (korr.) zu bräunlicher Flüssigkeit, wird dann wieder fest und schmilzt abermals bei 222° (korr.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton. — Kochen mit Wasser zersetzt langsam, mit wäßr. Kalilauge schnell unter Bildung von CO_2, Rhodanwasserstoff und Naphthylthioharnstoff.

Verbindung $C_{33}H_{27}ON_6S_3P$. *B.* Aus der aus $POCl_3$ und Bleirhodanid in Benzol erhaltenen Verbindung $C_3ON_3S_3P$ (Phosphoryltrirhodanid oder Phosphoryltristhiocarbimid, Bd. III, S. 172) und 3 Mol.-Gew. α-Naphthylamin in Benzol (DIXON, *Soc.* **85**, 367). — Blaßgelbes, bei 119—120° aufschäumendes Pulver. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser α-Naphthylthioharnstoff Phosphorsäure und Rhodanwasserstoffsäure.

S-Methyl-N-phenyl-N'-α-naphthyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-α-naphthylthioharnstoff (S. 1241) und CH_3I (FÖRSTER, *B.* **21**, 1870). — Nadeln. F: 96°.

S-Methyl-N-α-naphthyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{19}H_{16}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäuredimethylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und α-Naphthylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

S-m-Tolubenzyl-N-α-naphthyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff, S-m-Xylyl-N-α-naphthyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{26}H_{22}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäuredi-m-tolubenzylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und α-Naphthylamin (WH., J., *Am.* **26**, 418). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°.

N-[α-Naphthylaminothioformyl]-hydroxylamin, N'-Oxy-N-α-naphthyl-thioharnstoff, α-Naphthylaminothioformhydroxamsäure $C_{11}H_{10}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 1—2-tägigem Stehen einer konzentrierten ätherischen Lösung von α-Naphthylsenföl mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Hydroxylamin (VOLTMER, *B.* **24**, 382). — Blättchen. F: 116°. Unlöslich in $CHCl_3$.

O-Benzyl-N-[α-naphthylaminothioformyl]-hydroxylamin, N'-Benzyloxy-N-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthylsenföl und α-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) (VOLTMER, *B.* **24**, 384). — F: 132—133°.

[α-Naphthylaminothioformyl]-hydrazin, 4-α-Naphthyl-thiosemicarbazid $C_{11}H_{11}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von N-Phenyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff mit Hydrazinhydrat in Alkohol (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1715). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol). F: 138—139°. Sehr wenig löslich in Ligroin, sonst ziemlich leicht löslich.

α-**Naphthyl-dithiocarbamidsäure** $C_{11}H_9NS_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Stehen von α-Naphthylamin mit Alkohol, CS_2 und Ätzbarytlösung (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3028). Das Ammoniumsalz bildet sich aus α-Naphthylamin, CS_2 und NH_3 in Gegenwart von Alkohol-Äther (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 380). — Beim Erhitzen

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

des Bariumsalzes entsteht N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff (L.). Das Ammoniumsalz liefert in wäßr. Suspension mit 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ α-Naphthyl-thioharnstoff und α-Naphthylsenföl, mit 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Gegenwart von Alkali α-Naphthyl-cyanamid (H., B.). — $NH_4C_{11}H_8NS_2$. Rechteckige Krystallblättchen. Löslich in 50 Tln. Wasser (H., B.). — $Ba(C_{11}H_8NS_2)_2$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol (L.). — $Ni(C_{11}H_8NS_2)_2$. Gelbbraune Nadeln. Löslich in Alkohol (L.).

Methylester $C_{12}H_{11}NS_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von S-Methyl-N.N'-di-α-naphthyl-isothioharnstoff (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. CS_2 auf 180° (EVERS, *B.* **21**, 971). — Ziemlich leicht löslich in verd. heißem Alkohol.

α-Naphthyl-dithiocarbamidsäure-carbäthoxymethylester $C_{15}H_{15}O_2NS_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-naphthyldithiocarbamidsaurem Ammonium und Chloressigester in Alkohol (WAGNER, *M.* **27**, 1236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig.

N-α-Naphthyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 270. — *B.* Durch kurzes Erwärmen von 20 g α-Naphthyl-thioharnstoff (S. 1241) mit 12 g Essigsäureanhydrid (HUGERSHOFF, KÖNIG, *B.* **33**, 3031). — Kryställchen. F: 146°; geht beim Erhitzen zum Schmelzen in N-α-Naphthyl-N'-acetyl-thioharnstoff (S. 1242) über (H., K., *B.* **33**, 3031). Beim Erwärmen mit Natronlauge entstehen α-Acetnaphthalid und Rhodanwasserstoffsäure (H., K., *B.* **33**, 3034).

α-Naphthylisocyanat, α-Naphthylcarbonimid $C_{11}H_7ON = C_{10}H_7\cdot N:CO$. *B.* Durch Destillation von α-Naphthyl-urethan mit P_2O_5 (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 658). — *Darst.* Durch Einw. von α-Naphthylamin auf eine 20%ige Lösung von Phosgen in Toluol (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 957). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 269—270° (A. W. H.).

Kohlensäure-bis-α-naphthylimid, Di-α-naphthyl-carbodiimid $C_{21}H_{14}N_2 = C_{10}H_7\cdot N:C:N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Eintragen von HgO in ein siedendes Gemisch aus N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff und Benzol (HUHN, *B.* **19**, 2405). — Prismen (aus Benzol). F: 93—94°. Reichlich löslich in Benzol, schwer in Äther und Petroläther. Verbindet sich mit H_2S zu N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff. Liefert mit CS_2 bei 200° α-Naphthylsenföl.

N.N'.N''-Tri-α-naphthyl-guanidin $C_{31}H_{23}N_3 = C_{10}H_7\cdot N:C(NH\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus S-Methyl-N.N'-di-α-naphthyl-isothioharnstoff (s. u.), α-Naphthylamin und absol. Alkohol durch 5-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150—160° (EVERS, *B.* **21**, 969). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Reichlich löslich in heißem Alkohol; sehr schwer löslich in verd. Säuren.

α-Naphthylisothiocyanat, α-Naphthylsenföl $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7\cdot N:CS$. *B.* Durch Destillation von N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff mit P_2O_5 (HALL, *J.* **1858**, 350). Neben α-Naphthyl-thioharnstoff, beim Behandeln des Ammoniumsalzes der α-Naphthyl-dithiocarbamidsäure in wäßr. Suspension mit 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 380). — *Darst.* Man kocht 1 Tl. N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff mit $2^1/_2$ Tln. Phosphorsäurelösung (enthaltend 62—63% P_2O_5) (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 986; MAINZER, *B.* **16**, 2017). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58° (M., *B.* **15**, 1414), 53° (EVERS, *B.* **21**, 971). Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, viel weniger in Petroläther (M., *B.* **15**, 1414). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 220—230° das Thion-naphthothiazolin nebenstehender Formel (Syst. No. 4281) (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* **24**, 1406).

NH, CS, S

S-Methyl-N.N'-di-α-naphthyl-isothioharnstoff $C_{22}H_{18}N_2S = C_{10}H_7\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff mit 1 Mol.-Gew. CH_3I 7—8 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100°, kocht das Produkt mit etwas Salzsäure enthaltendem Wasser aus und fällt die Lösung mit Natronlauge (EVERS, *B.* **21**, 964). — Prismen (aus Alkohol). F: 136°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Zerfällt bei starkem Erhitzen in Methylmercaptan und Di-α-naphthylcarbodiimid (s. o.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° entsteht N.N'-Di-α-naphthyl-guanidin. Beim Kochen mit alkoh. Kali erfolgt Spaltung in Methylmercaptan und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 160° entsteht α-Naphthylamin und α-Naphthyl-thiocarbamidsäure-S-methylester (S. 1241). Beim Erhitzen mit CS_2 auf 180° werden α-Naphthylsenföl und α-Naphthyl-dithiocarbamidsäure-methylester (s. o.) gebildet. — $C_{22}H_{18}N_2S + HI$. Krystalle. F: 174°. — $2C_{22}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

S-Äthyl-N.N'-di-α-naphthyl-isothioharnstoff $C_{23}H_{20}N_2S = C_{10}H_7\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog dem S-Methyl-N.N'-di-α-naphthyl-isothioharnstoff (s. o.). — Prismen. F: 98°; schwer löslich in heißem Alkohol (EVERS, *B.* **21**, 966). — $C_{23}H_{20}N_2S + HI$. Nadeln. F: 157°; sehr schwer löslich in heißem Wasser (E.). — $2C_{23}H_{20}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (E.).

S-Propyl-N.N'-di-α-naphthyl-isothioharnstoff $C_{24}H_{22}N_2S = C_{10}H_7 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Blätter. F: 95° (Evers, B. **21**, 966). — $2C_{24}H_{22}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (E.).

Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[α-naphthylimino-äthylanilino-methyl]-ester $C_{28}H_{27}N_3S_2 = \frac{C_{10}H_7 \cdot N}{(C_2H_5)(C_6H_5)N} > C \cdot S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich beim Stehen von Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 424) mit N-Äthyl-N-phenyl-N'-α-naphthyl-thioharnstoff (S. 1242) in Chloroform ab; die freie Base erhält man durch Behandeln der alkoh. Lösung des Salzes mit Anilin oder der wäßr. Lösung des Salzes mit Soda (Billeter, *B.* **26**, 1687; Billeter, Rivier, *B.* **37**, 4321, 4326). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 113,5—114°; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (B., R., *B.* **37**, 4321).

[α-Naphthylamin-N.N-bis-thiocarbonsäure]-bis-äthylanilid, ω.ω'-Diäthyl-ω.ω'-diphenyl-ms-α-naphthyl-dithiobiuret $C_{28}H_{27}N_3S_2 = C_{10}H_7 \cdot N[CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen der alkoh. Lösung des Äthyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[α-naphthylimino-äthylanilino-methyl]-esters (s. o.) (B., R., B. **37**, 4321). — Gelbe Prismen. F: 158° bis 158,5°.

α-Naphthylaminoessigsäure, N-α-Naphthyl-glycin $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus α-Naphthylamin und Chloressigsäure (Forte, *G.* **19**, 361; Bischoff, Nastvogel, *B.* **22**, 1808; Jolles, *B.* **22**, 2372). — *Darst.* Zu einer siedenden Lösung von 75 Tln. Chloressigsäure in 150 Tln. Wasser läßt man langsam eine Lösung von 90 Tln. α-Naphthylamin in 50%iger Essigsäure so zufließen, daß das Sieden nicht unterbrochen wird; man dampft bis zum beginnenden Erstarren ein, neutralisiert mit Alkalilauge, versetzt mit viel Wasser und kocht, wobei N-α-Naphthyl-glycin in Lösung bleibt, während α-Naphthylamin ausfällt (Wiess, D. R. P. 79861; *Frdl.* **4**, 1035). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192° (F.), 197—198° (Jo.), 198—199° (B., N.). Sehr schwer löslich in Wasser (F.), Benzol, Ligroin und Äther, leicht in Aceton und Eisessig (B., N.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 4×10^{-5} (Walden, *Ph. Ch.* **10**, 642). — Geht beim Erhitzen auf 230° in das Anhydrid (s. u.) über (B., N.; B., Hausdörfer, *B.* **25**, 2292). Reduziert Silberlösung (F.). Liefert beim 2—3-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid auf 200° neben 1.4-Di-α-naphthyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (B., H., *B.* **23**, 2003) N-α-Naphthyl-N-acetyl-glycin (B., H., B. **25**, 2292; vgl. F.). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: Kinzlberger & Co., D. R. P. 74775; *Frdl.* **3**, 707. — $Cu(C_{12}H_{10}O_2N)_2$. Rotbrauner Niederschlag (F.). — $AgC_{12}H_{10}O_2N + H_2O$. Blättchen (Jo.). — $Ca(C_{12}H_{10}O_2N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser oder verd. Alkohol) (Mauthner, Suida, *M.* **11**, 379). — $Ba(C_{12}H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Prismen (F.).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von 99 g α-Naphthylamin mit 50 g Chloressigsäureäthylester und 45 g entwässerter Soda (Bischoff, Hausdörfer, *B.* **25**, 2290). — Öl. Kp_5: 244°; mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol (B., H.). — Bei der Kondensation mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Phosphoroxychlorid entsteht ein blauer Diphenylnaphthylmethanfarbstoff (Mabon, D. R. P. 128176; *C.* **1902** I, 507).

Anhydrid $C_{24}H_{20}O_3N_2 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von N-α-Naphthyl-glycin auf 230° (Bischoff, Nastvogel, *B.* **22**, 1808; B., Hausdörfer, *B.* **25**, 2293). — Schuppen (aus Alkohol). F: 273° (B., H.). Unlöslich in Äther, Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und $CHCl_3$; unlöslich in Alkalien und Säuren (B., N.). — Beim Kochen mit Natrium und Isoamylalkohol entsteht N-α-Naphthyl-glycin (B., H.).

Nitril, Cyanmethyl-α-naphthylamin $C_{12}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus „methyl-α-naphthylamin-ω-sulfonsaurem Natrium" (S. 1226) und KCN in Wasser bei 50° (Bucherer, Schwalbe, *B.* **39**, 2808; vgl. Knoevenagel, *B.* **37**, 4082). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 92° (B., Sch.). Leicht löslich in Benzol und Äther; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol (B., Sch.).

[Acetyl-α-naphthylamino]-essigsäure, N-α-Naphthyl-N-acetyl-glycin $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim 14-stdg. Erhitzen von N-α-Naphthyl-glycin mit Essigsäureanhydrid in Benzol (Forte, *G.* **19**, 364; vgl. Bischoff, Hausdörfer, *B.* **25**, 2292). Aus N-α-Naphthyl-glycin und Acetylchlorid (B., H., *B.* **25**, 2292). — Prismen (aus Wasser). F: 154° (F.), 156° (B., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, CS_2, Äther, Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Aceton, $CHCl_3$; schwer löslich in verd. Mineralsäuren, leicht in Alkalien (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,07 \times 10^{-4}$ (Walden, *Ph. Ch.* **10**, 643). — $Ba(C_{14}H_{12}O_3N)_2 + 5H_2O$. Prismatische Nadeln (aus Wasser) (F.).

α-Naphthyliminodiessigsäure $C_{14}H_{13}O_4N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N-α-Naphthyl-glycin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und 1½ Mol.-Gew. entwässerter Soda auf 140° (Bischoff, Hausdörfer, *B.* **23**, 2004). — Krystallisiert

(aus Benzol) mit $1C_6H_6$; das Benzol entweicht bei 100° (B., H.). F: 133—133,5° (B., H.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,1 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 645).

Glykolsäure-α-naphthylamid $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 g Polyglykolid $(C_2H_2O_2)_x$ (Syst. No. 2759) mit 2,46 g α-Naphthylamin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 67). — Tafeln (aus Aceton). F: 128°. Leicht löslich in heißem Wasser und Äther, schwer in Chloroform, kaltem Benzol und Ligroin. — Liefert bei 8-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid α-Acetnaphthalid.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-α-naphthylamid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-α-naphthylamid $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man gibt zu einer heißen alkoh. Lösung von α-Naphthylamin eine wäßr. Lösung von Chloressigsäure und kocht nach dem Zusatz von Rhodankalium (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

Dithiodiglykolsäure-bis-α-naphthylamid $C_{24}H_{20}O_2N_2S_2 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus [Carbaminyl-thioglykolsäure]-α-naphthylamid in 10%igem Ammoniak mit überschüssigem H_2O_2 (F., W., *A.* **360**, 115). — Krystalle (aus Eisessig). F: 210—211°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-[α-Naphthylamino]-propionsäure, N-α-Naphthyl-alanin $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 86 g α-Naphthylamin mit 46 g α-Brompropionsäure und 1 l Wasser (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2309). — Schüppchen (aus Benzol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$; leicht löslich in Soda und in verd. Salzsäure. — Bei der Destillation entsteht Äthyl-α-naphthylamin.

Äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von 25 g α-Brom-propionsäure-äthylester mit 39,5 g α-Naphthylamin auf 165° (B., H., *B.* **25**, 2308). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 65,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Äther, Benzol, $CHCl_3$, Aceton, CS_2 und Eisessig.

Nitril, [α-Cyan-äthyl]-α-naphthylamin $C_{13}H_{12}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin und Acetaldehydcyanhydrin (Bd. III, S. 284) mit etwas absol. Alkohol im geschlossenen Rohr (MARON, D.R.P. 144536; *C.* **1903** II, 779). — Säulen (aus Alkohol). F: 104—105°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Toluol. — Beim Erhitzen mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Benzol entsteht ein blauer Farbstoff der Diphenylnaphthylmethanreihe.

Milchsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäure (Bd. III, S. 268) oder Lactid (Syst. No. 2759) mit α-Naphthylamin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 96). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, Aceton, schwer in Ligroin und CS_2.

α-Phenoxy-propionsäure-α-naphthylamid $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Erhitzen von α-Brom-propionsäure-α-naphthylamid und Phenolnatrium in Toluol bezw. Xylol (BISCHOFF, MESCHLUMJANZ, *B.* **34**, 1850). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 131°. Kp_{30}: 260°. Sehr wenig löslich in Ligroin und Äther, leicht in Benzol, Toluol und Chloroform.

α-Benzoyloxy-propionsäure-α-naphthylamid, Benzoylmilchsäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim ½-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Milchsäure-α-naphthylamid mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 96). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 155°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Chloroform und Aceton.

α-[α-Naphthylamino]-buttersäure $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 86 g α-Naphthylamin mit 50 g α-Brom-buttersäure und 1 l Wasser (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2323). Beim Verseifen des Äthylesters durch konz. wäßrige Kalilange im Dampfstrom (BI., M.). — Schiefwinklige Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 126°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig; löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalien.

Äthylester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 25 g α-Brom-buttersäure-äthylester mit 36,6 g α-Naphthylamin auf 165° (B., M., *B.* **25**, 2322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80°. Schwer löslich in Ligroin und Wasser, löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig.

α-Oxy-buttersäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge durch 1-stdg. Schmelzen von 10 g inakt. α-Oxy-buttersäure (Bd. III, S. 302) mit 14,3 g α-Naphthylamin und Destillieren im Vakuum (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**,

107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Kp_{763}: 335°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Aceton, Eisessig und Benzol.

α-Äthoxy-buttersäure-α-naphthylamid $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben 1.4-Di-α-naphthyl-3.6-dioxo-2.5-diäthyl-piperazin (Syst. No. 3587) aus α-Brom-buttersäure-α-naphthylamid und alkoh. Kali (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2925). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin.

α-Phenoxy-buttersäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim 6-stdg. Kochen von α-Brom-buttersäure-α-naphthylamid und Natriumphenolat in Xylol (BISCHOFF, MESCHLUMJANZ, *B.* **34**, 1851). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. Kp_{15}: 260°.

α oder β-[α-Naphthylamino]-isobuttersäure $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen von 50 g α-Brom-isobuttersäure, 86 g α-Naphthylamin und 1 l Wasser (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2346). — Sechsseitige Tafeln (aus Aceton). F: 146°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln; leicht löslich in Mineralsäuren. — Bei raschem Erhitzen auf 200° wird α-Naphthylamin und Wasser abgespalten.

α oder β-[α-Naphthylamino]-isobuttersäure-äthylester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Brom-isobuttersäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin in Xylollösung (B., M., *B.* **25**, 2346). — Tafeln (aus Alkohol). F: 76,5°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, weniger löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser.

α oder β-[α-Naphthylamino]-isobuttersäure-amid $C_{14}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. MULDER, *R.* **26**, 180. — *B.* Beim Verseifen des α-[α-Naphthylamino]-isobuttersäure-nitrils (s. u.) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1008). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 129—130° (B., G.).

α-[α-Naphthylamino]-isobuttersäure-nitril, [α-Cyan-isopropyl]-α-naphthylamin $C_{14}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. MULDER, *R.* **26**, 180. — *B.* Man verreibt salzsaures α-Naphthylamin und KCN, gibt das Gemisch in Aceton + Ligroin oder besser Benzol und läßt 3 Tage stehen (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1007). Aus α-Naphthylamin und Acetoncyanhydrin (Bd. III, S. 316) in Äther (B., G.). — Nadeln (aus kaltem Alkohol durch Wasser). F: 63—64°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Aceton; färbt sich an der Luft blauviolett (B., G.). Empfindlich gegen Wasser; zersetzt sich in Gegenwart von verd. Salzsäure (B., G.).

α oder β-[Acetyl-α-naphthylamino]-isobuttersäure $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von α oder β-[α-Naphthylamino]-isobuttersäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid auf 210° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2347). Beim Übergießen von α oder β-[α-Naphthylamino]-isobuttersäure mit Acetylchlorid (B., M.). — Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 246°. Löslich in heißem Alkohol und Chloroform, weniger in heißem Benzol, Aceton und Äther, unlöslich in CS_2 und Ligroin.

α-Oxy-isobuttersäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von α-Oxy-isobuttersäure mit α-Naphthylamin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 117). — Tafeln. F: 159—161°. Schwer löslich.

α-Äthoxy-isobuttersäure-α-naphthylamid $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-α-naphthylamid und alkoh. Kali (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2929). — Prismen. F: 74—76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

α-Phenoxy-isobuttersäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-isobuttersäure-α-naphthylamid und Phenolnatrium in Toluol bezw. Xylol (BISCHOFF, MESCHLUMJANZ, *B.* **34**, 1851). — Prismen (aus Alkohol). F: 98°.

β-Acetoxy-isobuttersäure-α-naphthylamid $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetoxy-isobuttersäure-chlorid (Bd. III, S. 320) und α-Naphthylamin in absol. Äther (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **17**, 395). — Krystalle (aus Essigester). F: 104°. Leicht löslich in Essigester, unlöslich in Petroläther.

β-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-α-naphthylamid $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetoxy-α-methyl-buttersäure-chlorid (Bd. III, S. 325) und α-Naphthylamin in Gegenwart von absol. Äther (BL., H., *A. ch.* [8] **20**, 191). — Krystalle (aus Essigester). F: 126°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol.

α-Phenoxy-isovaleriansäure-α-naphthylamid $C_{21}H_{21}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-isovaleriansäure-α-naphthylamid mit

Phenolnatrium in Xylol, neben Phenol und harzartigen Produkten (BISCHOFF, MESCHLUMJANZ, *B.* **34**, 1851). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Kp_{17}: 259°.

β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-[α-Naphthylimino]-buttersäure-äthylester $C_{10}H_7\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, S. 1249.

β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-nitril $C_{14}H_{12}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$ ist desmotrop mit β-[α-Naphthylimino]-buttersäure-nitril $C_{10}H_7\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$, S. 1249.

2-Oxy-benzoesäure-α-naphthylamid, Salicylsäure-α-naphthylamid $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man erwärmt äquimolekulare Mengen α-Naphthylamin und Salicylsäure (Bd. X, S. 43) auf 100° und läßt auf das heiße Gemisch PCl_3 tropfen (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 444). — Prismen (aus Alkohol). F: 182—183° (korr.). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol.

4-Methoxy-thiobenzoesäure-α-naphthylamid, Thioanissäure-α-naphthylamid $C_{18}H_{15}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol (Bd. VI, S. 138), α-Naphthylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 591). — Tiefgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 147—148°.

4-Äthoxy-thiobenzoesäure-α-naphthylamid $C_{19}H_{17}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenetol, α-Naphthylsenföl und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 591). — Gelbe Prismen. F: 156—157°.

α-Oxy-phenylessigsäure-α-naphthylamid, Mandelsäure-α-naphthylamid $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Schmelzen von 10 *g* inakt. Mandelsäure (Bd. X, S. 197) mit 9,5 *g* α-Naphthylamin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 129). — Prismen. F: 140°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und CS_2, leicht in Aceton.

4-Äthoxy-3-methyl-thiobenzoesäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{19}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352), α-Naphthylsenföl und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 591). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°.

4-Methoxy-thionaphthoesäure-(1)-α-naphthylamid $C_{22}H_{17}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther, α-Naphthylsenföl und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 591). — Hellgelbe Nadeln. F: 196—197°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

4-Äthoxy-thionaphthoesäure-(1)-α-naphthylamid $C_{23}H_{19}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther, α-Naphthylsenföl und $AlCl_3$ (G., *J. pr.* [2] **59**, 591). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 144—145°.

[α-Naphthylamino]-bernsteinsäure, N-α-Naphthyl-asparaginsäure $C_{14}H_{13}O_4N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch kurzes vorsichtiges Erwärmen des Diäthylesters (s. u.) mit der berechneten Menge alkoh. Kalis auf 45—50° und rasches Abfiltrieren des nach wenigen Minuten sich abscheidenden Kaliumsalzes (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 966). — Krystallpulver. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — $Na_2C_{14}H_{11}O_4N$. — $K_2C_{14}H_{11}O_4N$. Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol. — $CaC_{14}H_{11}O_4N$. Krystallpulver. — $BaC_{14}H_{11}O_4N$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{21}O_4N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Brombernsteinsäurediäthylester mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin einige Minuten auf dem Wasserbade (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 965). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Schwer löslich in Äther, Petroläther, Aceton und Benzol. — Bei längerem Erhitzen mit überschüssigem alkoh. Kali entstehen Fumarsäure und α-Naphthylamin.

[l-Äpfelsäure]-bis-α-naphthylamid, N.N'-Di-α-naphthyl-l-malamid $C_{24}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. l-Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin auf 150—160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2046). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol.

[Acetyl-l-äpfelsäure]-bis-α-naphthylamid $C_{26}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf [l-Äpfelsäure]-bis-α-naphthylamid (B., N., *B.* **23**, 2046), neben Fumarsäure-bis-α-naphthylamid (B., *B.* **24**, 2005). — Schmilzt nicht bei 232° (B.). Löslich in Alkohol (B.). — Zerfällt bei 240—250° in Essigsäure und Fumarsäure-bis-α-naphthylamid (B.).

[α-Naphthylamino]-methyl-malonsäure-äthylester-amid, α-[α-Naphthylamino]-isobernsteinsäure-äthylester-amid $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst α-[α-Naphthylamino]-α-cyan-propionsäure-äthylester in konz. Schwefelsäure, verdünnt nach 24 Stdn. mit Wasser und neutralisiert mit NH_3 (GERSON, *B.* **19**, 2969). —

Nadeln. F: 159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem mit grüner Fluorescenz, leicht in Alkohol und Äther.

[α-Naphthylamino]-methyl-malonsäure-äthylester-nitril, α-[α-Naphthylamino]-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von α-Cyan-milchsäure-äthylester (Bd. III, S. 441) mit α-Naphthylamin auf 80° (GERSON, *B.* **19**, 2968). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 134°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Gallussäure-α-naphthylamid $C_{17}H_{13}O_4N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Durch Eintragen von trocknem Tannin (Syst. No. 4776) in die 3-fache Menge geschmolzenen α-Naphthylamins und langsames Steigern der Temperatur der Schmelze auf 160—180° (DURAND, HUGUENIN & Co., D.R.P. 53315; *Frdl.* **2**, 171). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 163°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Toluol.

[d-Weinsäure]-bis-α-naphthylamid, N.N'-Di-α-naphthyl-d-tartramid $C_{24}H_{20}O_4N_2 = [C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)—]_2$. B. Bei allmählichem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure (Bd. III, S. 481) mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin bis auf 180° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 148; FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1359). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (B., W.), 213° bis 214° (F., S.). Löslich in Äther, Chloroform, Aceton und CS_2 (B., W.), Pyridin und heißer Essigsäure (F., S.). $[\alpha]_D^{20}$: + 98,3° (in Pyridin, p = 3,378) (F., S.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180° Dibenzoyl-weinsäure-[α-naphthylimid] (Syst. No. 3241) und Benzoesäure-α-naphthylamid (B., W.).

[Diacetyl-d-weinsäure]-bis-α-naphthylamid $C_{28}H_{24}O_6N_2 = [C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)—]_2$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Weinsäure]-bis-α-naphthylamid mit Essigsäureanhydrid auf 142° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 148). — Nadeln (aus Eisessig). F: 260°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, kaltem Chloroform und Benzol, leicht in Aceton und CS_2.

Citronensäure-bis-α-naphthylamid $C_{26}H_{22}O_5N_2 = (C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. B. Bei 6-stdg. Erhitzen von Citronensäure-α-naphthylimid-α-naphthylamid $C_{10}H_7\cdot N\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ \vert\\ CO\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3372) mit überschüssigem konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150—160° (HECHT, *B.* **19**, 2617). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. — $AgC_{26}H_{21}O_5N_2$. Schwer löslich in Wasser.

Citronensäure-tris-α-naphthylamid $C_{36}H_{29}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)_2$. B. Man erhitzt Citronensäure-α-naphthylimid-α-naphthylamid (Syst. No. 3372) mit α-Naphthylamin auf 150—170° (HECHT, *B.* **19**, 2617). — Prismen (aus Eisessig durch Wasser). F: 129°. Leicht löslich in allen neutralen Lösungsmitteln. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert.

β-[α-Naphthylimino]-buttersäure-äthylester bezw. β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_2N = C_{10}H_7\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erwärmen äquimolekularer Mengen von Acetessigester (Bd. III, S. 632) und α-Naphthylamin auf dem Wasserbade (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 531; vgl. KNORR, *B.* **17**, 545). — Nadeln (aus Äther). F: 45°. Liefert bei 240° (C., L.) oder beim Behandeln mit konz. Salzsäure (K.) das Oxymethylbenzochinolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3117).

OH — N — CH_3

β-[α-Naphthylimino]-buttersäure-nitril bezw. β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-nitril $C_{14}H_{12}N_2 = C_{10}H_7\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und α-Naphthylamin in verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* **1908 II**, 591; *J. pr.* [2] **79**, 499, 501). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°.

α-Chlor-β-[α-naphthylimino]-buttersäure-äthylester bezw. α-Chlor-β-[α-naphthylamino]-crotonsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_{10}H_7\cdot N:C(CH_3)\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3):CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-acetessigsäure-äthylester und α-Naphthylamin in Äther (BENDER, *B.* **20**, 2750). — Prismen (aus Alkohol). F: 75°.

β-[α-Naphthylimino]-α-methyl-n-valeriansäure-nitril $C_{16}H_{16}N_2 = C_{10}H_7\cdot N:C(CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von α-Propionyl-propionsäure-nitril (Bd. III, S. 687) mit α-Naphthylamin (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 552; B., *Bl.* [3] **4**, 646). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70°; Kp: 425—430° (H., B.). — Wird von konz. Salzsäure erst bei 150° zerlegt (B.).

α-[α-**Naphthylimino**]-**phenylessigsäure-nitril**, α-**Naphthylimid des Benzoylcyanids** $C_{18}H_{12}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei der Oxydation von α-[α-Naphthylamino]-phenylessigsäure-nitril (Syst. No. 1905) mit der berechneten Menge $KMnO_4$ in Aceton (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3333). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Siedet beim raschen Destillieren unzersetzt bei 345—346° (korr.).

2-[α-**Naphthyliminomethyl**]-**benzoesäure**, **Phthalaldehydsäure**-α-**naphthylimid** bezw. 3-α-**Naphthylamino-phthalid** $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot HC{<}{}^{O}_{C_6H_4}{>}CO$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) und α-Naphthylamin (GLOGAUER, *B.* **29**, 2038). — Krystalle (aus 96%igem Alkohol). F: 155—159°. Die aus der Sodalösung mit Essigsäure gefällte Verbindung ist zunächst in Soda sehr leicht löslich, wird aber beim Trocknen schwer löslich.

α-[α-**Naphthyliminomethyl**]-**acetessigsäure-äthylester** bezw. α-[α-**Naphthylaminomethylen**]-**acetessigsäure-äthylester** $C_{17}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Di-$\alpha$-naphthyl-formamidin (S. 1230) und Acetessigester, neben α-[α-Naphthyliminomethyl]-acetessigsäure-α-naphthylamid (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1151). — F: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Ligroin.

α-[α-**Naphthyliminomethyl**]-**acetessigsäure**-α-**naphthylamid** bezw. α-[α-**Naphthylaminomethylen**]-**acetessigsäure**-α-**naphthylamid** $C_{25}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus N.N'-Di-$\alpha$-naphthyl-formamidin und Acetessigester, neben α-[α-Naphthyliminomethyl]-acetessigsäure-äthylester (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1151). — Gelbe Nadeln. F: 167—168°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das α-Naphthylamid der 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3643).

Dibromid $C_{25}H_{20}O_2N_2Br_2$. *B.* Aus α-[α-Naphthyliminomethyl]-acetessigsäure-α-naphthylamid (s. o.) und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1151). — Schweres gelbes Pulver. F: 226°. Fast unlöslich in heißem Eisessig.

α-**Naphthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure** bezw. α-**Naphthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure**, „α-**Naphthylcamphoformenamincarbonsäure**" $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_{14}{<}{}^{CO}_{CH \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H}$ bezw. $C_8H_{14}{<}{}^{CO}_{C:C(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H}$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796), ½ Mol.-Gew. α-Naphthylamin, 1 Mol.-Gew. NaOH und 50 ccm 95%igem Alkohol im Druckgefäß auf 100° (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **23**, 222). Das α-Naphthylaminsalz entsteht beim Mischen der alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäure und 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin; man behandelt mit Natronlauge (J. B. TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 245). — Prismen (aus Benzol) mit ½ Mol. Benzol; F: 170° (Zers.) (J. B. T., A. T.). — α-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{22}H_{23}O_3N$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 165° unter Gasentwicklung (J. B. T., H.).

Oximinomalonsäure-bis-α-naphthylamid, **Oxim des Mesoxalsäure-bis-α-naphthylamids** $C_{23}H_{17}O_3N_3 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot OH$. *B.* Aus Malonsäure-bis-α-naphthylamid und Nitrosylchlorid in Toluol, Xylol oder Äthylacetat bei 0° (WHITELEY, *Soc.* **83**, 40). — Orangefarbene Prismen (aus Toluol). F: 184°. Schwer löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol. — $KC_{23}H_{16}O_3N_3$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äthylacetat.

α-**Naphthyliminomethyl-malonsäure-äthylester-nitril**, β-[α-**Naphthylimino**]-α-**cyan-propionsäure-äthylester** bezw. α-**Naphthylaminomethylen-malonsäure-äthylester-nitril**, β-[α-**Naphthylamino**]-α-**cyan-acrylsäure-äthylester** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Aus N.N'-Di-$\alpha$-naphthyl-formamidin (S. 1230) und Cyanessigester (Bd. II, S. 585) bei 125° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1151). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

α-**Naphthyliminomethyl-malonsäure-äthylester**-α-**naphthylamid** bezw. α-**Naphthylaminomethylen-malonsäure-äthylester**-α-**naphthylamid** $C_{26}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-α-naphthyl-formamidin mit Malonester auf 150° (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1148). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Eisessig). F: 162°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem α-Naphthylamin auf 220° N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff (S. 1238).

Monobromderivat $C_{26}H_{21}O_3N_2Br$. *B.* Aus α-Naphthyliminomethyl-malonsäure-äthylester-α-naphthylamid und Brom in Chloroform (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1149). — Krystalle (aus Eisessig). F: 227°.

β-Acetyl-glutarsäure-α-naphthylimid $C_{17}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}{>}N\cdot C_{10}H_7$ oder $HC{<}^{CH_2\cdot CO\cdot N(C_{10}H_7)}_{CH_2 - CO - O}{>}C\cdot CH_3$ oder $HC{<}^{CH_2\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)\cdot O}_{CH_2 - CO - O}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim etwa 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthylamin und β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid (Bd. III, S. 809) auf 110° (EMERY, *A.* **295**, 120). — Prismen. F: 153°.

2-[α-Naphthyliminomethyl]-isophthalsäure, α-Naphthylimid der Benzaldehyd-dicarbonsäure-(2.6) $C_{19}H_{13}O_4N = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Fällt beim Zusatz von α-Naphthylamin zur alkoh. Lösung der Benzaldehyd-dicarbonsäure-(2.6) (Bd. X, S. 859) nach wenigen Minuten aus (LIEBERMANN, *B.* **30**, 695). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 202—207°. — $Ag_2C_{19}H_{11}O_4N$. Weißer Niederschlag. — $BaC_{19}H_{11}O_4N$. Gelblicher Niederschlag.

β-[α-Naphthylimino]-benzylmalonsäure-diäthylester bezw. β-[α-Naphthylamino]-benzalmalonsäurediäthylester $C_{24}H_{23}O_4N = C_{10}H_7\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester (Bd. II, S. 580) und Benzoesäure-α-naphthylimid-chlorid (S. 1234) (JUST, *B.* **19**, 987). — Krystalle. F: 145,5°.

5.6-Dimethoxy-2-[α-naphthyliminomethyl]-benzoesäure bezw. 6.7-Dimethoxy-3-α-naphthylamino-phthalid $C_{20}H_{17}O_4N = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH{<}^{O}_{C_6H_2(O\cdot CH_3)_2}{>}CO$, **Opiansäure-α-naphthylimid.** *B.* Aus Opiansäure (Bd. X, S. 990) und α-Naphthylamin, beide in gesättigter alkoh. Lösung (LIEBERMANN, *B.* **29**, 180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212° (Zers.).

[3-Sulfo-benzal]-α-naphthylamin, α-Naphthylimid der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei 1½-stdg. Erwärmen von 1 Tl. α-Naphthylamin, gelöst in wenig Alkohol, mit 2 Tln. des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 324), gelöst in Wasser, auf dem Wasserbade (KAFKA, *B.* **24**, 792). — $NaC_{17}H_{12}O_3NS$. Prismen.

Sulfoessigsäure-α-naphthylamid $C_{12}H_{11}O_4NS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das α-Naphthylaminsalz entsteht aus α-Naphthylamin und Sulfoessigsäure (Bd. IV, S. 21) bei 190—200° (STILLICH, *J. pr.* [2] **74**, 56). — $NaC_{12}H_{10}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol). F: 285° bis 287°. — α-Naphthylaminsalz. Weiß. Verfärbt sich rasch. Zerfällt beim Umkrystallisieren aus Wasser zum Teil in α-Naphthylamin und Sulfoessigsäure-α-naphthylamid.

N-α-Naphthyl-äthylendiamin $C_{12}H_{14}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β-(α-Naphthylamino)-äthyl]-phthalimid $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 3218) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (NEWMAN, *B.* **24**, 2199). — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 211°.

N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin $C_{22}H_{20}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Versetzen von 100 g geschmolzenem α-Naphthylamin mit 33 g Äthylenbromid und Erhitzen auf 130°, neben 1.4-Di-α-naphthyl-piperazin (Syst. No. 3460) (BISCHOFF, *B.* **37**, 4356; vgl. BI., NASTVOGEL, *B.* **23**, 2039; REUTER, *B.* **8**, 23). — Krystalle (aus absol. Alkohol oder aus Benzol). F: 133—134° (BI.). Wenig löslich in gewöhnlichem Alkohol, leichter in absolutem, sehr leicht in Äther (R.). — $C_{22}H_{20}N_2+HBr$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 236° bis 237°; löslich in Eisessig (BI., HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3265). — $C_{22}H_{20}N_2+2HBr$. F: 205° bis 207°; unlöslich in Benzol und Eisessig (BI., H.). — $C_{20}H_{20}N_2+H_2SO_4$. Krystalle. Sehr schwer löslich (R.).

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin $C_{26}H_{24}O_2N_2 = [C_{10}H_7\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin mit Essigsäureanhydrid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3263). — Schiefe Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 239—241°. Löslich in Chloroform und heißem Eisessig, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-bromacetyl-äthylendiamin $C_{26}H_{22}O_2N_2Br_2 = [C_{10}H_7\cdot N(CO\cdot CH_2Br)\cdot CH_2—]_2$. *B.* Man gibt zu N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin, gelöst in Benzol, nach und nach Bromacetylbromid (*B.*, H., *B.* **25**, 3263). — Vierseitige Säulen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Schwer löslich in heißem Eisessig und kaltem Chloroform, leicht in heißem Alkohol.

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin $C_{28}H_{26}O_2N_2Br_2$ = $[C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Zugehen von α-Brom-propionsäure-bromid zu N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin in Benzollösung (B., H., *B.* **25**, 3264). — Prismen (aus Alkohol). F: 216°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in CS_2, Chloroform, Eisessig (B., H.). — Liefert beim längeren Kochen mit Natriumphenolat in Benzol neben anderen Produkten N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin (B., *B.* **37**, 4356).

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin $C_{30}H_{30}O_2N_2Br_2$ = $[C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin und α-Brom-buttersäure-bromid in Benzol (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3266). — Viereckige Prismen (aus Benzol). F: 233—234°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, CS_2 und heißem Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Natriumphenolat in Benzol N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-dicrotonoyl-äthylendiamin und andere Produkte (B., *B.* **37**, 4554).

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{30}H_{30}O_2N_2Br_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CBr(CH_3)_2] \cdot CH_2-\}_2$. *B.* Aus N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin und α-Brom-isobuttersäure-bromid in Gegenwart von Pyridin in Benzollösung (B., *B.* **37**, 4565; vgl. B., HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3266). — Schiefwinklige Tafeln (aus Methylalkohol + Benzol). F: 214° (B.). — Liefert beim Kochen mit Natriumphenolat in Benzol N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-di-methacryloyl-äthylendiamin und andere Produkte (B.).

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin $C_{32}H_{34}O_2N_2Br_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2-\}_2$. *B.* Aus N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin und α-Brom-isovaleriansäure-bromid in Benzol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4662; vgl. B., *B.* **31**, 3247). — Blättchen (aus Oxalsäurediäthylester). F: 222° (B., *B.* **37**, 4662), 223° (B., *B.* **31**, 3247). Sehr wenig löslich in den üblichen Solvenzien, leicht löslich in heißem Oxalsäurediäthylester, sowie in Nitrobenzol (B., *B.* **37**, 4662). — Gibt beim Kochen mit Natriumphenolat in Benzol N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin und andere Produkte (B., *B.* **37**, 4662).

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-dicrotonoyl-äthylendiamin $C_{30}H_{28}O_2N_2$ = $[C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin mit Natriumphenolat oder Natrium-α- oder -β-naphtholat in Benzol, Toluol oder Xylol (B., *B.* **37**, 4554). — Nadeln. F: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol, kaltem Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-di-methacryloyl-äthylendiamin $C_{30}H_{28}O_2N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot C(CH_3):CH_2] \cdot CH_2-\}_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin mit Natriumphenolat oder Natrium-α- oder -β-naphtholat in Benzol, Toluol oder Xylol (B., *B.* **37**, 4567). — Krystalle (aus Eisessig). F: 244—247°. Löslich in kaltem Chloroform und heißem Eisessig, sonst schwer löslich.

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[β.β-dimethhl-acryloyl]-äthylendiamin $C_{32}H_{32}O_2N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CH:C(CH_3)_2] \cdot CH_2-\}_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin mit Natriumphenolat oder Natrium-α- oder -β-naphtholat in Benzol, Toluol oder Xylol (B., *B.* **37**, 4662). — Prismen (aus Eisessig). F: 206—208°. Schwer löslich in heißem Ligroin, löslich in heißem Aceton, Äther, Benzol, leicht löslich in Chloroform.

N.N'-Di-α-naphthyl-N-anilinoformyl-äthylendiamin $C_{29}H_{25}ON_3$ = $C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin und 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (S. 437) (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 260). — Krystalle (aus Benzol). F: 266°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-dicarbäthoxy-äthylendiamin $C_{28}H_{28}O_4N_2$ = $[C_{10}H_7 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus N.N'-Di-α-naphthyl-äthylendiamin und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (REUTER, *B.* **8**, 25). — F: 156°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin $C_{40}H_{36}O_4N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5] \cdot CH_2-\}_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin mit Natriumphenolat in Benzol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4356). — Blättchen (aus Eisessig). Sintert bei 218° und schmilzt bei 223°. Schwer löslich in Äther, Aceton, Benzol, Eisessig, Ligroin, Alkohol, sehr leicht in kaltem Chloroform.

N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{48}H_{40}O_4N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot CH_2-\}_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Di-α-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin mit Natrium-β-naphtholat in Benzol (B., *B.* **37**, 4358). — Blättchen (aus Benzol). F: 204°. Löslich in kaltem Chloroform, in heißem Eisessig und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Ligroin, Aceton.

α.β-Bis-α-naphthylamino-propan, N.N'-Di-α-naphthyl-propylendiamin $C_{23}H_{22}N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei 1—1½-stdg. Erhitzen von 14,3 g α-Naphthyl-

amin mit 10,1 g 1.2-Dibrom-propan und 5,3 g geglühter Soda auf 165° (TRAPESONZJANZ, *B.* **25**, 3278). — Kolophoniumartige Masse. — $C_{23}H_{22}N_2$ + HCl. Krystallkörner. F: 218—220°.

α.ε-Bis-α-naphthylamino-pentan, N.N'-Di-α-naphthyl-pentamethylendiamin $C_{25}H_{26}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von α-Naphthylamin und Pentamethylendibromid in Chloroform (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 856). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol + Wasser). F: 61°.

α-Naphthylaminoessigsäure-α-naphthylamid, [N-α-Naphthyl-glycin]-α-naphthylamid $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin und N-α-Naphthyl-glycin (S. 1245) auf 200° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2295). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 160°. Unlöslich in kaltem Äther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und heißem Äther, leicht in Chloroform. — Liefert mit Chloressigester in Gegenwart von Natriumisoamylat 1.4-Di-α-naphthyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587).

α-Naphthyliminodiessigsäure-mono-α-naphthylamid $C_{24}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α-Naphthyliminodiessigsäure (S. 1245) und α-Naphthylamin auf 140°, neben α-Naphthyliminodiessigsäure-bis-α-naphthylamid; man versetzt mit Ammoniak, welches nur das Mono-α-naphthylamid löst (B., H., *B.* **23**, 2004). — F: 197—199°.

α-Naphthyliminodiessigsäure-bis-α-naphthylamid $C_{34}H_{27}O_2N_3 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot C_{10}H_7$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Äther). F: 200—202°; schwer löslich in Ligroin, löslich in heißem Alkohol, in Aceton, Chloroform und Eisessig (B., H., *B.* **23**, 2004).

[α-Naphthylglycyl]-α-naphthylglycin $C_{24}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1.4-Di-α-naphthyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) mit alkoh. Kali (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2292). — Pulver (aus Äther durch Ligroin). F: 180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

[α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-äthylester-α-naphthylamid, N-α-Naphthyl-asparaginsäure-äthylester-α-naphthylamid $C_{26}H_{24}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_3(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-diäthylester (S. 1248) und [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-bis-α-naphthylamid (s. u.) bei 3—5-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Brombernsteinsäure-diäthylester mit 4 Mol.-Gew. α-Naphthylamin auf 140—150°; man wäscht das Reaktionsprodukt mit Äther und salzsäurehaltigem Wasser (wobei [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-diäthylester und bromwasserstoffsaures α-Naphthylamin entfernt werden) und behandelt den Rest mit kaltem Alkohol, in welchem [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-bis-α-naphthylamid sich löst, während [α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-äthylester-α-naphthylamid zurückbleibt (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 968). — Krystallpulver (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen 223° unter Zersetzung. Löslich in siedendem absol. Alkohol.

[α-Naphthylamino]-bernsteinsäure-bis-α-naphthylamid, N-α-Naphthyl-asparaginsäure-bis-α-naphthylamid $C_{34}H_{27}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus wenig Alkohol), Blättchen (aus Eisessig). F: 276—277° (Zers.) (H., P., *B.* **25**, 968).

N-Chlor-N-formyl-α-naphthylamin $C_{11}H_8ONCl = C_{10}H_7 \cdot NCl \cdot CHO$. *B.* Beim Zugeben einer alkoholischen, wenig Essigsäure enthaltenden Lösung von α-Formnaphthalid zu viel Calciumhypochloritlösung (SLOSSON, *Am.* **29**, 307). — Krystalle (aus Ligroin). F: 63°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Ligroin.

N-Chlor-N-acetyl-α-naphthylamin $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_7 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Zugeben einer alkoholischen, wenig Essigsäure enthaltenden Lösung von α-Acetnaphthalid zu überschüssiger Calciumhypochloritlösung (S., *Am.* **29**, 308). — Krystalle (aus Ligroin). F: 75°.

Methansulfonsäure-α-naphthylamid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Methansulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 5) (DUGUET, *C.* **1906** I, 1530; *R.* **25**, 217). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 125—126°.

Äthansulfonsäure-α-naphthylamid $C_{12}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Prismen. F: 66° (D., *C.* **1906** I, 1530; *R.* **25**, 218).

Propan-α-sulfonsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Prismen. F: 84° (D., *C.* **1906** I, 1530; *R.* **25**, 218).

Propan-β-sulfonsäure-α-naphthylamid $C_{13}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°; sehr wenig löslich in siedendem Wasser (D., *C.* **1909** I, 1529; *R.* **25**, 216).

Butan-α-sulfonsäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{17}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 60,5° (D., *C.* **1906** I, 1529; *R.* **25**, 217).

β-Methyl-propan-α-sulfonsäure-α-naphthylamid $C_{14}H_{17}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Tafeln. F: 107° (D., *C.* **1909** I, 1530; *R.* **25**, 218).

Isopentansulfonsäure-α-naphthylamid $C_{15}H_{19}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_5H_{11}$. Tafeln. F: 90—91° (D., *C.* **1906** I, 1530; *R.* **25**, 218).

Benzolsulfonsäure-α-naphthylamid, Benzolsulfonyl-α-naphthylamin $C_{16}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid (Bd. XI, S. 34) auf α-Naphthylamin (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **95**, 377) in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167° (W., SCH.), 168° (R., TH., C.), 168—169° (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 764). — Wird durch NaOCl nicht angegriffen (R., TH., C.). Verwendung zur Darstellung von grünen Schwefelfarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 187823; *C.* **1907** II, 1718.

p-Toluolsulfonsäure-α-naphthylamid, p-Toluolsulfonyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäurechlorid auf α-Naphthylamin (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157859; *C.* **1905** I, 415) in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2371). — Prismen (aus Alkohol). F: 157° (W., SCH.), 156° (A. G. f. A.).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-α-naphthylamid $C_{17}H_{14}O_4N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt α-Naphthylamin mit 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 111) ¼ Stde. auf 100° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **34**, 3003). — Krystalle (aus siedendem Benzol). F: 157°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in siedendem Wasser.

α-Naphthalinsulfonsäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Einw. von α-Naphthylamin auf α-Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 157) (CARLESON, *Bl.* [2] **27**, 360). — Nadeln. F: 82°.

β-Naphthalinsulfonsäure-α-naphthylamid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Einw. von α-Naphthylamin auf β-Naphthalinsulfochlorid (C., *Bl.* [2] **27**, 360). — Nadeln. F: 177,5°.

Benzolsulfonsäure-[äthyl-α-naphthylamid], Benzolsulfonyl-äthyl-α-naphthylamin $C_{18}H_{17}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Äthylieren von Benzolsulfonyl-α-naphthylamin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 1516). — Prismen (aus Alkohol). F: 112° bis 113°.

Benzolsulfonyl-benzoyl-α-naphthylamin $C_{23}H_{17}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf das Natriumsalz des Benzolsulfonsäure-α-naphthylamids in trocknem Benzol (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 760, 764). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 193—194°.

Thionyl-α-naphthylamin $C_{10}H_7ONS = C_{10}H_7 \cdot N:SO$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. $SOCl_2$ und Benzol (MICHAELIS, *A.* **274**, 253). — Rotgelbe Nadeln. F: 33°. Kp_{100}: 226°. Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

α-Naphthyl-sulfamidsäure $C_{10}H_9O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Neben Naphthionsäure (Syst. No. 1923) beim Erwärmen von 1-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) mit Ammoniumsulfit in wäßrig-alkoholischer Lösung (PIRIA, *A.* **78**, 33, 54). In geringer Menge durch gemäßigte Reduktion von 1-Nitro-naphthalin mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Na_3PO_4 in Wasser bei 75°, neben viel α-Naphthylamin und Naphthionsäure (SEYEWETZ, BLOCH, *C. r.* **142**, 1053; *Bl.* [4] **1**, 324). Aus α-Naphthylamin und Sulfamidsäure bei einer 100—113° nicht übersteigenden Temperatur (DE RUIJTER DE WILDT, *R.* **23**, 183). Bei der Einw. von SO_3HCl auf α-Naphthylamin in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (TOBIAS, D. R. P. 79132; *Frdl.* **4**, 527; DE R. DE WI.). Bei der Einw. von stark rauchender Schwefelsäure oder von SO_3 auf überschüssiges, durch Lösungsmittel verdünntes α-Naphthylamin unter Kühlen (To.). — Die freie Säure existiert nicht; sie zerfällt, aus dem Ammoniumsalz durch Säure abgeschieden, in α-Naphthylamin und Schwefelsäure (PI.). Die Salze krystallisieren, sind leicht löslich und in Gegenwart von freien Alkalien ziemlich beständig (PI.). Die Salze lagern sich bei niederer Temperatur in die Salze der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Naphthionsäure), bei höherer Temperatur in die der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) um (DE R. DE WI.; vgl. To.). — Ammoniumsalz. Blättchen (aus mit

einigen Tropfen Ammoniak versetztem Wasser) (PI.). F: 185—187° (Zers.) (DE R. DE WI.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PI.). — Natriumsalz. Blätter. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser (PI.). — $KC_{10}H_8O_3NS$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol; wenig löslich in einer Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Kali (PI.). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 3H_2O$. Blättchen (PI.; DE R. DE WI.). — $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Pb \cdot C_{10}H_8O_3NS$. B. Beim Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat und etwas Essigsäure (PI.). Blättchen.

N-Nitroso-α-naphthylamin, α-Naphthylnitrosamin $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NO$. Vgl. dazu α-Diazonaphthalin (Syst. No. 2196).

N-Nitroso-N-phenyl-α-naphthylamin, Phenyl-α-naphthyl-nitrosamin $C_{16}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. B. Beim Eintragen von gepulvertem $NaNO_2$ in eine Eisessiglösung von Phenyl-α-naphthylamin (O. FISCHER, HEPP, B. **20**, 1247). — Schwach gelbrote Tafeln oder Prismen (aus Methylalkohol). F: 92°. — Wird in absolut-ätherisch-alkoholischer Lösung durch alkoh. Salzsäure in Naphthochinon-(1.4)-anil-oxim (S. 210) umgewandelt.

N-Nitroso-N-p-tolyl-α-naphthylamin, p-Tolyl-α-naphthyl-nitrosamin $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Man löst p-Tolyl-α-naphthylamin in Alkohol und konz. Salzsäure und versetzt unter Eiskühlung allmählich mit einer Natriumnitritlösung (GNEHM, RÜBEL, J. pr. [2] **64**, 503). — Goldgelbe Krystalle (aus Äther und Alkohol). F: 102°. In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. — Wird durch alkoh. Salzsäure zu Naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-oxim (S. 914) umgelagert.

N-Nitroso-α.α-dinaphthylamin, Di-α-naphthyl-nitrosamin $C_{20}H_{14}ON_2 = (C_{10}H_7)_2N \cdot NO$. B. Beim Versetzen einer Lösung von α.α-Dinaphthylamin in Eisessig mit KNO_2 (LANDSHOFF, B. **11**, 641). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol durch verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 260—262°; schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol (L.). — Wird in Äther durch alkoh. Salzsäure in Naphthochinon-(1.4)-α-naphthylimid-oxim (S. 1228) umgewandelt (WACKER, A. **243**, 301).

Phosphorsäure-tris-α-naphthylamid $C_{30}H_{24}ON_3P = (C_{10}H_7 \cdot NH)_3PO$. B. Man erhitzt 57 g α-Naphthylamin zum Schmelzen und läßt langsam 10 g $POCl_3$ zufließen (RUDERT, B. **26**, 573). — Nadeln (aus Eisessig). F: 216°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

Kieselsäure-tetrakis-α-naphthylamid $C_{40}H_{32}N_4Si = (C_{10}H_7 \cdot NH)_4Si$. B. Man gibt eine Lösung von $SiCl_4$ in Benzol zu einer Benzollösung von α-Naphthylamin (REYNOLDS, Soc. **55**, 482). — Krystallinisch.

Substitutionsprodukte des α-Naphthylamins.

2-Chlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH_2$. B. Beim Erwärmen von N-Acetyl-2.4-dichlor-naphthylamin-(1) mit Zinn und Salzsäure (CLEVE, B. **20**, 450). — Fäkalartig riechende Nadeln. F: 56°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Die Salze werden durch Wasser leicht und vollständig zersetzt. — $C_{10}H_8NCl + HCl + H_2O$. Nadeln. — $C_{10}H_8NCl + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. — $C_{10}H_8NCl + HCl + SnCl_2$. Blättchen.

4-Chlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH_2$. B. Man reduziert 1-Nitronaphthalin (Bd. V, S. 553) durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure und läßt das gesamte Reaktionsgemisch mehrere Wochen an der Luft stehen (SEIDLER, B. **11**, 1201). Beim 4-wöchigen Stehen von α-Naphthylamin mit Zinntetrachlorid an der Luft (S.). Bei der Reduktion von 4-Chlor-1-nitro-naphthalin mit Zinn und Salzsäure (ATTERBERG, B. **10**, 548). Durch mehrstündiges Erhitzen von N-Acetyl-4-chlor-naphthylamin-(1) mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (REVERDIN, CRÉPIEUX, B. **33**, 682). — Geruchlose Nadeln. F: 98° (S.; R., C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, weniger in Benzol (S.). Färbt sich im reinen Zustand nur langsam an der Luft (R., C.).

Acetylderivat $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Man fügt zu einer gekühlten Lösung von 18,5 g α-Acetnaphthalid in 60 ccm Eisessig zunächst 23 ccm Salzsäure (21° Bé) und hierauf allmählich eine Lösung von 6 g Natriumchlorat in 25 ccm Wasser, die Temperatur von 48° nicht überschreitend (REVERDIN, CRÉPIEUX, B. **33**, 682). Beim längeren Kochen von 4-Chlor-naphthylamin-(1) mit Eisessig (SEIDLER, B. **11**, 1201). — Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 184° (S.), 186,5° (R., C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (S.).

7-Chlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 7-Chlor-naphthol-(1) beim Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak im Druckrohr auf 260° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 375). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt zwischen 235° und 239°. Gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid einen azurblauen Niederschlag. Die alkoh. Lösung färbt sich mit nitrosen Gasen und Salzsäure rot.

8-Chlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 8-Chlor-1-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 556) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol (ULLMANN, CONSONNO, *B.* **35**, 2809). Beim längeren Behandeln von 4.8-Dichlor-1-nitro-naphthalin mit Zinn und Salzsäure (ATTERBERG, *B.* **9**, 1731). Aus 1.8-Azimino-naphthalin $C_{10}H_6<^{NH}_{N}>N$ (Syst. No. 3811) durch Salzsäure und Kupferpaste (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 147852; *C.* **1904** I, 132). — Nadeln oder Blättchen (aus Ligroin). F: 89° (U., C.), 93—94° (A., *B.* **9**, 1731), 98° (B. A. S. F.). Gibt mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung und dann Fällung (A., *B.* **9**, 1732). — Gibt beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure 1.8-Dichlor-naphthalin (A., *B.* **10**, 548). — $C_{10}H_8NCl + HCl + H_2O$. Prismen (A., *B.* **8**, 1731). — $C_{10}H_8NCl + H_2SO_4$. Blätter (A., *B.* **8**, 1731). — $C_{10}H_8NCl + HCl + SnCl_2$. Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser (A., *B.* **8**, 1731).

Acetylderivat $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen der essigsauren Lösung von 8-Chlor-naphthylamin-(1) mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (ULLMANN, CONSONNO, *B.* **35**, 2809). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

2.4-Dichlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von N-Acetyl-2.4-dichlor-naphthylamin-(1) mit sehr konz. Kalilauge (CLEVE, *B.* **20**, 448). — Nadeln (aus Alkohol). Riecht fäkalartig (C.). F: 82° (C.), 83—84° (ERDMANN, *A.* **275**, 260). Mit Wasserdampf flüchtig (C.). Sehr leicht löslich in Alkohol (C.). — Wird durch Kochen mit Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (C.). — $C_{10}H_7NCl_2 + HCl$. F: 186—187° (E.).

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-2.4 (?)-dichlor-naphthylamin-(1) $C_{16}H_9O_4N_3Cl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Chlorierung von [2.4-Dinitro-phenyl]-α-naphthylamin mit $NaClO_3$ und HCl (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 3270). — Gelbe Nadeln. F: 179°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, ziemlich in CS_2, schwer in Äther, Ligroin, Alkohol.

N-Acetyl-2.4-dichlor-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9ONCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von α-Acetnaphthalid (CLEVE, *B.* **20**, 448). — Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 214°. Sublimiert in wolligen Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. — Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entsteht 2-Chlor-naphthylamin-(1).

4.7-Dichlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4.7-Dichlor-1-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 556) mit Zinn und Salzsäure (CLEVE, *Öf. Sv.* **1878**, No. 5, S. 5; *Bl.* [2] **29**, 500). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: etwa 95°. Riecht unangenehm. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{10}H_7NCl_2 + HCl$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser.

5.7-Dichlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 5.7-Dichlor-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 612) mit einer bei 0° gesättigten wäßr. Ammoniaklösung im geschlossenen Rohr erst 2 Stdn. auf 150—200° und dann 6 Stdn. auf 300° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **275**, 288). — Krystalle (aus Benzol). F: 116—117°. — $C_{10}H_7NCl_2 + HCl$. Krystalle. F: 204—205°.

5.8-Dichlor-naphthylamin-(1)[1] $C_{10}H_7NCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5.8-Dichlor-1-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 556) durch Zinn und siedende Salzsäure (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1877**, No. 5, S. 42; *Bl.* [2] **28**, 510). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 104°. Gegen längeres Kochen mit Zinn und Salzsäure beständig. — $C_{10}H_7NCl_2 + HCl$. Nadeln. — $C_{10}H_7NCl_2 + H_2SO_4$. Verfilzte Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{10}H_7NCl_2 + HCl + SnCl_2$. Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. — $2C_{10}H_7NCl_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln.

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] FRIEDLÄNDER, KARAMESSINIS, SCHENK, *B.* **55**, 51.

4-Brom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$. *B.* Beim Verseifen von N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(1) mit konz. Kalilauge (2 Tl. Wasser + 3 Tl. KOH) (ROTHER, *B.* 4, 850). Beim Kochen von N-[4-Brom-naphthyl-(1)]-bromcitraconsäure-imid $\begin{matrix} CH_3 \cdot C—CO \\ BrC—CO \end{matrix} > N \cdot C_{10}H_6Br$ (Syst. No. 3202) mit konz. Kalilauge (1 Tl. Wasser + 1 Tl. KOH) (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* 9, 293). — Nadeln. F: 102° (MORAWSKI, G.). Mit Wasserdampf flüchtig (MORAWSKI, G.). Die Salze krystallisieren gut (Ro.). — Reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Aminoazoderivaten vom nebenstehenden Typus (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* 85, 750).

NH_2 / $—N:N \cdot R$ / Br

N.N-Dimethyl-4 (?)-brom-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}NBr = C_{10}H_6Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dimethyl-α-naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Brom (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3127). — Flüssig. Zersetzt sich gegen 260°. — $2C_{12}H_{12}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich.

N-Formyl-4-brom-naphthylamin-(1) $C_{11}H_8ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. einer schwach alkal. Kaliumhypobromitlösung auf α-Formnaphthalid bei 0° (CHATTAWAY, ORTON, *B.* 33, 2399). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 172°.

N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eingießen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Suspension von α-Acetnaphthalid in CS_2 (ROTHER, *B.* 4, 850) oder besser in eine abgekühlte Lösung von 1 Tl. α-Acetnaphthalid in 6—7 Tln. Eisessig (MELDOLA, *B.* 11, 1906). Man reibt 100 g α-Acetnaphthalid mit Wasser an, gießt eine Lösung von 85 g Brom in 70 g 30%iger Natronlauge hinzu und dann allmählich und unter Verreiben 75 g 26%iger Salzsäure (PRAGER, *B.* 18, 2159). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (R.). Unlöslich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (R.). — $C_{12}H_{10}ONBr + NaOH$. Krystallinisch. Ziemlich löslich in Äther (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* 73, 161).

5-Brom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Brom-1-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 557) mit Zinn und Salzsäure (GUARESCHI, *A.* 222, 297) oder mit $SnCl_2$ und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol (ULLMANN, CONSONNO, *B.* 35, 2804). — Blättchen (aus Wasser oder Ligroin). F: 69° (korr.) (U., C.), 63—64° (G.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (G.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (G.). Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid blau gefärbt (G.). — Liefert mit $KMnO_4$ 3-Brom-phthalsäure (G.; vgl. U., C.). — $C_{10}H_8NBr + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-naphthylamin-(1) oder dessen Zinndoppelsalz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ULLMANN, CONSONNO, *B.* 35, 2805). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Löslich in Eisessig und warmem Alkohol, schwer löslich in Benzol.

8-Brom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$. *B.* Aus 8-Brom-1-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 557), gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 63, 1057). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89—90°.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 138—139° (M., ST.).

x-Brom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus α-Naphthylamin und rauchender Salzsäure (L. MICHAELIS, *B.* 26, 2196). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 118,5°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — $C_{10}H_8NBr + HCl$. Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich von 200° an, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser.

2.4-Dibrom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Acetyl-2.4-dibrom-naphthylamin-(1) mit starker Natronlauge auf 140—150° (MELDOLA, *B.* 12, 1961). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. In der eisessigsauren Lösung der Base entsteht auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in Eisessig eine bald verschwindende indigoblaue Färbung. — Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Phthalsäure.

Acetylderivat $C_{12}H_9ONBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man löst N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(1) in 20 Tln. Eisessig, gibt überschüssiges Brom und etwas Jod hinzu, läßt längere Zeit stehen und fällt dann mit Wasser (MELDOLA, *B.* 11, 1906). — Nadeln (aus Benzol). F: 225°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, weniger leicht in Benzol, schwer in CS_2.

N-Acetyl-4-jod-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}ONI = C_{10}H_6I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von α-Acetnaphthalid und Chlorjod (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 67, 912). Man reduziert 4-Jod-1-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 557) mit Zinkstaub und Essigsäure und kocht das gebildete Jodnaphthylamin mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, *Soc.* 47, 523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (M.), 197° (M., ST.).

2-Nitroso-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-oxim-(2) $HO\cdot N:C_{10}H_6:NH$, Bd. VII, S. 718.

N-Äthyl-2-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(1)-oxim-(2) $HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot C_2H_5$, Bd. VII, S. 718.

N.2-Dinitroso-naphthylamin-(1), [2-Nitroso-naphthyl-(1)]-nitrosamin $C_{10}H_7O_2N_3 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot NO$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-nitrosimid-(1)-oxim-(2) $HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot NO$, Bd. VII, S. 718.

N-Methyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-methylimid-oxim $HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot CH_3$, Bd. VII, S. 727.

N.N-Dimethyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen einer Lösung von 17 g Dimethyl-α-naphthylamin in 30 ccm Salzsäure mit 7 g $NaNO_2$ bei 0° (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3125). — Wird durch verd. Säuren und rascher durch Alkalien in Dimethylamin und Naphthochinon-(1.4)-monoxim (4-Nitroso-nephthol-(1), Bd. VII, S. 727) zerlegt. — $2C_{12}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$.

N-Äthyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-äthylimid-oxim $HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot C_2H_5$, Bd. VII, S. 728.

N.N-Diäthyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{14}H_{16}ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer stark gekühlten, eisessigsauren Lösung von Diäthyl-α-naphthylamin mit einer schwach überschüssigen Natriumnitritlösung (SMITH, *Soc.* 41, 182; vgl. FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3130). — Goldrote Schuppen (aus Alkohol). F: 165° (S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (S.). Färbt sich mit Schwefelsäure dunkelblau (S.).

N-Phenyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-anil-oxim $HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot C_6H_5$, S. 210.

N-p-Tolyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{14}ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-oxim $HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, S. 914.

[Naphthyl-(1)]-[4-nitroso-naphthyl-(1)]-amin, 4-Nitroso-[di-naphthyl-(1)-amin] $C_{20}H_{14}ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-α-naphthylimid-oxim $HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot C_{10}H_7$, S. 1228.

N-Phenyl-N-acetyl-4-nitroso-naphthylamin-(1) $C_{18}H_{14}O_2N_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von Naphthochinon-(1.4)-anil-oxim (S. 210) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (O. FISCHER, *A.* 286, 183). — Rötlichgelbe Blättchen (aus Methylalkohol). F: 81°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

5-Nitroso-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8ON_2 = ON\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. Vielleicht besitzt das Bd. V, S. 559 aufgeführte „Ninaphthylamin" diese Konstitution.

2-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. *B.* Man löst 2-Nitronaphthalin (Bd. V, S. 555) und salzsaures Hydroxylamin in Alkohol, versetzt bei 30° mit alkoh. Kali und hält 15 Minuten auf dieser Temperatur (MEISENHEIMER, PATZIG, *B.* 39, 2541). 2-Nitro-naphthylamin-(1) entsteht aus N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) (s. u.) durch Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure (LELLMANN, *B.* 20, 893) oder mit Alkohol und verd. Schwefelsäure (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 91, 1946) oder, neben 2-Nitro-naphthol-(1), durch 6-stdg. Erhitzen mit der theoretischen Menge alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 110° (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 802). — Rotgelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (REUSCH, *B.* 17, 112; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 386). F: 144° (LE., *B.* 17, 112). — Liefert beim Kochen mit Alkali 2-Nitro-naphthol-(1) (LIEBERMANN, *A.* 183, 246; LE., REMY, *B.* 19, 802).

N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) beim Versetzen einer gesättigten Lösung von

α-Acetnaphthalid in Eisessig mit abgeblasener rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* **183**, 229; vgl. ANDREONI, BIEDERMANN, *B.* **6**, 342; LELLMANN, *B.* **17**, 109) oder mit Salpetersäure (D: 1,42) in Gegenwart von Harnstoff (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1946). — *Darst.* Man versetzt allmählich die abgekühlte Lösung von 100 g α-Acetnaphthalid in 600 g Eisessig mit einem Gemisch aus 45 g Salpetersäure (D: 1,54) und 40 g Eisessig und läßt 2 Tage stehen; dann scheiden sich Krusten einer Doppelverbindung aus N-Acetyl-2-nitro- und N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) (*F:* 171°) aus und darauf aufgewachsen Nadeln des reinen 4-Nitro-Derivates, die man mechanisch trennt (LE., REMY, *B.* **19**, 797); löst man 10 g der Doppelverbindung in 150 ccm warmem Alkohol, gibt eine 14%/ige wäßrige Lösung von 1,5 g KOH hinzu und kocht 2 Stunden, so wird nur das 4-Nitro-Derivat verseift (LE., *B.* **20**, 892); man fällt mit Wasser und erwärmt den entstandenen Niederschlag mit einer Mischung von 100 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol und 10—20 ccm konz. Schwefelsäure einige Zeit auf 60—70°; 4-Nitro-naphthylamin-(1) geht als Sulfat in Lösung, während N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin ungelöst zurückbleibt (LE., *B.* **20**, 892); oder man versetzt den Niederschlag in heißer alkoh. Lösung mit Äthylnitrit; es fällt ein braunes Derivat des 4-Nitro-naphthylamins-(1) aus, das man rasch absaugt; aus dem erkalteten Filtrat krystallisiert N-Acetyl-2-nitro-naphthyl-amin-(1) (LE., *B.* **20**, 893); oder man kocht den aus N-Acetyl-2-nitronaphthylamin-(1) und 4-Nitro-naphthylamin-(1) bestehenden Niederschlag mit der zur Lösung eben hinreichenden Menge Essigester; beim Erkalten scheidet sich N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) aus, während 4-Nitro-naphthylamin-(1) in Lösung bleibt (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **97**, 928). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 199° (LE., R.). Mäßig schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (LE., R.). — Wird durch Sn + HCl in Methylnaphthimidazol $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3486) übergeführt (LE., R.). Sehr beständig gegen salpetrige Säure (LE., R.).

N.N-Diacetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) und überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 140° (LELLMANN, REMY, *B.* **19**, 807). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Triklin (REUSCH, *B.* **17**, 111; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 387). F: 115° (L., *B.* **17**, 111). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) (L., REMY).

N-Benzoyl-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben N-Benzoyl-4-nitro-naphthylamin-(1) bei langsamem Zugeben einer Lösung von Benzoyl-α-naphthylamin in Eisessig zu einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig (HÜBNER, EBELL, *A.* **208**, 324; WORMS, *B.* **15**, 1814). Aus 2-Nitro-naphthylamin-(1) und Benzoylchlorid (LELLMANN, *B.* **17**, 111). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol und Eisessig). F: 174° (W.), 174,5° (H., E.), 175° (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig (W.). — Gibt mit Zinn und Salzsäure Phenylnaphthimidazol $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3490) (H., E.).

4-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf 1-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) in Gegenwart von Natriumäthylat (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 30). Bei 6-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 555) mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven auf 150—170° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 117006; *Frdl.* **6**, 176; *C.* **1901** I, 237). Beim Nitrieren von α-Naphthylamin in viel konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure, gelöst in konz. Schwefelsäure, neben 5-Nitro-naphthylamin-(1) und 8-Nitro-naphthylamin-(1) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **93**, 1055). Durch Verseifen der [4-Nitro-naphthyl-(1)]-oxamidsäure (S. 1260) durch Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren (LANGE, D.R.P. 58227; *Frdl.* **3**, 509). Beim 12-stdg. Stehen von N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) (S. 1260) in kalter Kalilauge (KLEEMANN, *B.* **19**, 338) oder beim 1-stdg. schwachen Kochen von 4 Tln. N-Acetyl-4-nitronaphthylamin-(1) mit 1—1¼ Tln. Kali in alkoh. Lösung (LIEBERMANN, *A.* **183**, 232); s. a. den Artikel N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1), S. 1258. — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (LIE.), 195° (ANGELI, ANGELICO). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, löst sich beim Erwärmen in Säuren etwas leichter als in Wasser, krystallisiert aber beim Erkalten unverändert aus (LIE.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und 4-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615) (LIE.). Färbt Wolle orangegelb (LIE.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 68022; *Frdl.* **3**, 561.

N-Äthyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-naphthalin und Äthylamin in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 117006; *Frdl.* **6**, 176; *C.* **1901** I, 237). — Orangefarbige Krystalle (aus Eisessig). F: 179—180° (MELDOLA, *Soc.* **99**, 1435), 176—177° (Ch. F. G.-E.).

N-Benzyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-naphthalin mit Benzylamin in Alkohol im Autoklaven auf 150° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 117006; *Frdl.* **6**, 176; *C.* **1901** I, 237). — Krystalle (aus Benzol). F: 156°.

N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) (S. 1258). — Nadeln. F: 190° (Liebermann, *A.* **183**, 253; Lellmann, Remy, *B.* **19**, 797). — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kali 4-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615) (Lie.).

N-Äthyl-N-acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{14}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-4-nitro-naphthylamin-(1) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Meldola, *Soc.* **89**, 1435). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112—113°.

N.N-Diacetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 140° (Lellmann, Remy, *B.* **19**, 806; vgl. Lell., *B.* **17**, 110). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Reusch, *B.* **17**, 110; *J.* **1888**, 869; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 387). F: 144° (Lell., Re.).

N-Benzoyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben N-Benzoyl-2-nitro-naphthylamin-(1) beim langsamen Zugeben von Benzoyl-α-naphthylamin, in wenig Eisessig gelöst, zu einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure + Eisessig (Hübner, Ebell, *A.* **208**, 324; Worms, *B.* **15**, 1814). — Prismen (aus Eisessig). F: 224°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 4-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615).

[4-Nitro-naphthyl-(1)]-oxamidsäure $C_{12}H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von α-Naphthyl-oxamidsäure mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure (Lange, D.R.P. 58227; *Frdl.* **3**, 509). — Hellgelbe Nadeln. F: 190—195°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

N-Benzolsulfonyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus je 10 g Benzolsulfochlorid und 4-Nitro-naphthylamin-(1) in 40 ccm Pyridin (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **87**, 928). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 158°.

N-p-Toluolsulfonyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt p-Toluolsulfonsäure-α-naphthylamid mit verd. Salpetersäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 157859; *C.* **1905** I, 415). — Gelbe Nädelchen. F: 185°.

N-Thionyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N{:}SO$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-naphthylamin-(1) mit Benzol und $SOCl_2$ (Michaelis, *A.* **274**, 258). — Rotgelbe Nädelchen (aus Äther). F: 89°. Leicht löslich in absol. Alkohol und in Benzol, schwerer in Äther, schwer in Ligroin.

5-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. *B.* Man übergießt 1.5-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 558) mit Alkohol und etwas Ammoniak und leitet so lange H_2S ein, bis 3 Mol.-Gew. Schwefelwasserstoff aufgenommen sind; dann fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit verd. Salzsäure aus, fällt die Lösung mit NH_3 und bindet die freie Base an Schwefelsäure (Beilstein, Kuhlberg, *B.* **169**, 87). Beim Nitrieren von α-Naphthylamin in viel konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure, gelöst in konz. Schwefelsäure, neben 4-Nitro-naphthylamin-(1) und 8-Nitro-naphthylamin-(1) (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **83**, 1055; vgl. Morgan, Micklethwait, *Soc.* **89**, 7). Man erhitzt naphthionsaures Natrium mit Essigsäureanhydrid, nitriert das Reaktionsprodukt in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure und spaltet durch Kochen mit verd. Schwefelsäure die Acetyl- und die Sulfogruppe ab (Nietzki, Zübelen, *B.* **22**, 451). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: 118—119° (B., K.). — $2C_{10}H_8O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B., K.).

Formylderivat $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 5-Nitro-naphthylamin-(1) mit Ameisensäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 145191; *C.* **1903** II, 1097). — Hellgelbe Nädelchen. F: 199°.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-naphthylamin-(1) mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid oder beim Behandeln der wäßr. Suspension mit Essigsäureanhydrid bei 50—70° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 145191; *C.* **1903** II, 1097). — Bräunliche Prismen (aus Eisessig). F: 220°.

N-Benzolsulfonyl-5-nitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1 g 5-Nitro-naphthylamin-(1) in 20 ccm Pyridin mit 1,5 g Benzolsulfochlorid (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **89**, 8). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183°.

N-Thionyl-5-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N:SO$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-naphthylamin-(1) mit Benzol und $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* **274**, 259). — Gelbe Nädelchen. F: 134—135°. Leicht löslich in absol. Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

8-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. *B.* Man löst 1 Tl. α-Naphthylamin in 10 Tln. kalter konz. Schwefelsäure, kühlt die Lösung im Kältegemisch ab und tröpfelt 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,42), gelöst in dem doppelten Gewicht konz. Schwefelsäure, hinzu; man läßt 12 Stdn. im Kältegemisch stehen und tröpfelt dann auf viel Eis; dabei scheidet sich 5-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfat und wenig 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfat aus; das Filtrat verdünnt man mit viel Wasser und fällt durch Soda; man löst den Niederschlag in möglichst wenig kalter verd. Schwefelsäure, wobei sich noch etwas 5-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfat ausscheidet und fällt aus dem Filtrat das 8-Nitro-naphthylamin mit Soda (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **83**, 1055; vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 7). — Rote Schuppen (aus Petroläther). F: 96—97°.

N-Benzal-8-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6—8-stdg. Kochen der alkoh. Lösung von 8-Nitro-naphthylamin-(1) mit der berechneten Menge Benzaldehyd (M., ST., *Soc.* **83**, 1061). — Ockerfarbene Nadeln (aus Benzol). F: 133°. Prismen (aus Eisessig). F: 128°.

N-Acetyl-8-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 191° (NOELTING, *Ch. Z.* **28**, 5), 187—188° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **83**, 1056).

N-Benzolsulfonyl-8-nitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1 g 8-Nitro-naphthylamin-(1) in 20 ccm Pyridin mit 1,5 g Benzolsulfochlorid (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 8). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°.

N-Benzolsulfonyl-N-methyl-8-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 2 g N-Benzolsulfonyl-8-nitro-naphthylamin-(1) und 0,3 g NaOH mit überschüssigem (2 g) Methyljodid (Mo., Mi., *Soc.* **89**, 12). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179°.

x-Chlor-x-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Acetylderivats (s. u.) mit 15%iger Salzsäure (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 30). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 230°.

Acetylderivat $C_{12}H_9O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 10 g α-Acetnaphthalid durch Erwärmen mit 100 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 30 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbad (VERDA, *G.* **32** II, 21; MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F: 219°.

4-Brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_2N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) (s. u.) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160—170° oder durch 2-tägiges Kochen mit $^1/_5$ Tl. Kali und 6 Tln. absol. Alkohol (LIEBERMANN, *A.* **183**, 260) oder durch Lösen in konz. Schwefelsäure und allmähliches Versetzen mit Wasser (MELDOLA, *Soc.* **47**, 500; vgl. ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 59; *B.* **25** Ref., 750; vgl. auch M., DESCH, *Soc.* **61**, 765 Anm.). — Orangefarbene Krystalle (aus Toluol). F: 197° (M.), 200° (L.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in CS_2 (M.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure Phthalsäure (L.). Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und der 6-fachen Menge Eisessig im geschlossenen Rohr auf 130° 1.2.4-Tribromnaphthalin (PRAGER, *B.* **18**, 2164). Läßt sich durch Diazotierung in Schwefelsäure und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Alkohol in 4-Brom-2-nitro-naphthalin überführen (L.).

N-Äthyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{11}O_2N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen der heißen alkoh. Lösung des 4-Brom-2-nitro-naphthol-(1)-äthyläthers (Bd. VI, S. 616) mit alkoh. Äthylamin (MELDOLA, LANE, *Soc.* **85**, 1605). — Orangerote Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol (aus Alkohol). — Gibt mit Acetanhydrid bei 160—170° im geschlossenen Rohr eine harzige Acetylverbindung, die bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Sn und HCl das Brommethyläthylnaphthimidazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3486) liefert.

Br— [Naphthalinring] —$N(C_2H_5)$—, —N= >C·CH_3

N-Benzyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{13}O_2N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-naphthol-(1)-äthyläther und Benzylamin in Alkohol bei kurzem Erwärmen (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1436). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°.

N-Acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt eine gesättigte Lösung von 1 Tl. N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(1) in Eisessig mit $^1/_2$ Tl. abgeblasener rauchender Salpetersäure auf 60—70° (LIEBERMANN,

A. **183**, 260; vgl. BIEDERMANN, REMMERS, *B.* **7**, 539). Man behandelt das Gemisch von N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) und N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1), das beim Nitrieren von α-Acetnaphthalid in Eisessig entsteht, mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessiglösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 499; vgl. M., DESCH, *Soc.* **61**, 765 Anm.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 229° (B., R.), 232° (L.). — Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung (PRAGER, B. **18**, 2160) oder von Zinkstaub in alkoholisch-saurer Lösung (M.) in Brommethylnaphthimidazol $C_{10}H_5Br{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{\geqslant}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3486) übergeführt. Erhitzt man 10 Tle. N-Acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) mit einer Lösung von 2 Tln. Ätzkali in 60 Tln. absol. Alkohol 2 Tage unter Rückfluß, so erhält man 4-Brom-2-nitro-naphthylamin-(1); die gleiche Verseifung tritt ein beim 3—4-stdg. Erhitzen mit starkem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160—170° (L.). Beim Kochen mit konz. Natronlauge entsteht dagegen 4-Brom-2-nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 616) (B., R.; M.).

N-Benzyl-N-acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{19}H_{15}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_{10}H_5Br\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von N-Benzyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 170° (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1436). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 128°.

N-Nitroso-N-benzyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1), Benzyl-[4-brom-2-nitro-naphthyl-(1)]-nitrosamin $C_{17}H_{12}O_3N_3Br = O_2N\cdot C_{10}H_5Br\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. B. Aus N-Benzyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) mit $NaNO_2$ in kaltem Eisessig (M., *Soc.* **89**, 1436). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

N-Acetyl-4-jod-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2I = O_2N\cdot C_{10}H_5I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man übergießt N-Acetyl-4-jod-naphthylamin-(1) mit etwas Eisessig und fügt ein Gemisch aus gleichen Raumteilen Eisessig und 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,5) hinzu (M., *Soc.* **47**, 523; **67**, 912). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 242° (M., *Soc.* **67**, 912).

2.4-Dinitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die siedende amylalkoholische Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 561) (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3935). Bei 6—7-stdg. Erhitzen von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 190—200° (WITT, B. **19**, 2033). Bei 8-stdg. Erhitzen von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) mit Harnstoff in einem Bade von siedendem Nitrobenzol (KYM, *J. pr.* [2] **75**, 326). Beim Einleiten von NH_3 in eine siedende Lösung von p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-ester (Bd. XI, S. 101) in Nitrobenzol oder beim Schütteln der Lösung des Esters in Diäthylanilin mit konz. wäßrigem Ammoniak (U., B.). Beim Erhitzen von N-Acetyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) (MELDOLA, FORSTER, *Chem. N.* **67**, 81; M., B. **19**, 2684) oder mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 140° (LIEBERMANN, HAMMERSCHLAG, *A.* **183**, 274). Beim Erhitzen von N-Benzoyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) mit alkoh. Ammoniak auf 160° (HÜBNER, EBELL, *B.* **6**, 564). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (L., HA.), 237° (M., F.), 238° (K.), 238—239° (W.), 241° (korr.) (U., B.). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol (HÜ., E., *A.* **208**, 330). Verbindet sich nicht mit Säuren (HÜ., E.). Gibt mit Alkohol und NaOH tief violettrote Färbung (K.). — Wird von wäßr. Kalilauge schon in der Kälte in 2.4-Dinitro-naphthol-(1), NH_3 und Essigsäure zerlegt (W.).

N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 561) durch eine 33%ige Dimethylaminlösung in Gegenwart von Diäthylanilin (ULLMANN, BRUCK, B. **41**, 3935). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol mit gelber Farbe.

N-Äthyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_2H_5$. B. Aus 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. VI, S. 619) und Äthylamin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1435). — Braune Prismen. F: 169—170°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

N-Phenyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin und Anilin in siedendem Toluol (ULLMANN, BRUCK, B. **41**, 3937; U., D.R.P. 199318; *C.* **1908** II, 210). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-ester (Bd. XI, S. 101) mit Anilin (ULLMANN, D.R.P. 194951; *C.* **1908** I, 1115) in Benzol (ULLMANN, BRUCK, B. **41**, 3936). Man erhitzt 2.4-Dinitro-naphthol-(1) in Gegenwart von Diäthylanilin mit p-Toluolsulfonsäurechlorid $1^1/_2$ Stdn. auf 80—90° und fügt zur erhaltenen Schmelze Anilin (U., B.). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig). F: 180° (korr.) (U., B.), 182° (U.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Eisessig (U., B.). Löst sich in alkoh. Natronlauge rotviolett (U., D.R.P. 194951).

Konz. Schwefelsäure wird rot gefärbt (U., B.); die trübe, rötliche gefärbte Lösung in rauchender Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Salpetersäure gelb (U., D.R.P. 194951).

N-Benzyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin und Benzylamin in Alkohol (ULLMANN, BRUCK, *B.* **41**, 3936). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht in Benzol und Essigsäure.

N-Acetyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von α-Acetnaphthalid mit abgeblasener rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, HAMMERSCHLAG, *A.* **183**, 273; vgl. ROTHER, *B.* **4**, 850). Aus N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) mit kalter rauchender Salpetersäure (LELLMANN, *B.* **17**, 114). Entsteht auch beim Umkrystallisieren von N-Benzoyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) aus Eisessig (HÜBNER, EBELL, *A.* **208**, 330). — *Darst.* Man gießt in die abgekühlte eisessigsaure Lösung von α-Acetnaphthalid zunächst die Hälfte der zur Dinitrierung erforderlichen Menge rauchender Salpetersäure, läßt über Nacht stehen, erwärmt, bis Lösung erfolgt, und gießt dann die andere Hälfte der Salpetersäure hinzu (MELDOLA, FORSTER, *Chem. N.* **67**, 81). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 247° (LIE.), 250,5° (HÜ., E.). Schwer löslich in heißem Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem

I. H_2N—[Naphthimidazol]—NH>C·CH_3 / —N≫ II. H_2N—[Naphthoximidazol]—NH>C·CH_3 / —N<O

Alkohol (R.). — Gibt bei der Reduktion mit Eisen und verd. Essigsäure 2.4-Diamino-1-acetamino-naphthalin (Syst. No. 1803) (Höchster Farbw., D.R.P. 151768; *C.* **1904** II, 274). Die Reduktion mit Eisen und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol führt zu dem Aminomethylnaphthimidazol der Formel I (Syst. No. 3718) (MARKFELDT, *B.* **31**, 1175; vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **75**, 89). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das Aminomethylnaphthoximidazol der Formel II (Syst. No. 4607) (ME., STREATFEILD, *Soc.* **51**, 692; ME., EYRE, LANE, *Soc.* **83**, 1185; vgl. O. FI.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) (MELDOLA, FORSTER, *Chem. N.* **67**, 81; ME., *B.* **19**, 2684) oder mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 140° 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1) (LIE., HA.). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) (LIE., HA.).

N-Isovaleryl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{15}H_{15}O_5N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt eine kaltgesättigte eisessigsaure Lösung von Isovaleriansäure-α-naphthylamid mit 2 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure und erwärmt nach mehrstündigem Stehen $^1/_4$ Stde. auf 70—80° (MELDOLA, FORSTER, *Chem. N.* **67**, 82). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218°.

N-Benzoyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{11}O_5N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Nitrieren von Benzoesäure-α-naphthylamid mit starker Salpetersäure (HÜBNER, EBELL, *A.* **208**, 329). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Äther. — Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig in N-Acetyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) über.

N-Nitroso-N-äthyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1), Äthyl-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-nitrosamin $C_{12}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot NO$. *B.* Aus N-Äthyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) in Eisessig mit $NaNO_2$ (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1436). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 93—94°.

N-Nitro-N-methyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1), N-Methyl-N.2.4-trinitro-naphthylamin-(1), Methyl-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-nitramin $C_{11}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Acetyl-methyl-α-naphthylamin mit 10%iger Salpetersäure (NORTON, LIVERMORE, *B.* **20**, 2272). — Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol + Äthylalkohol). F: 157,5°. — Liefert beim Kochen mit 4%iger Kalilauge 2.4-Dinitro-naphthol-(1).

4.5-Dinitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-1.8-dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 562) mit alkoh. Ammoniak auf 160° (ULLMANN, CONSONNO, *B.* **35**, 2806). Beim Verseifen von N-Acetyl-4.5-dinitro-naphthylamin-(1) mit Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 145191; *C.* **1903** II, 1097). — Bräunlichorangefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 236° (B. A. S. F., D.R.P. 145191). Beginnt bei 235° sich zu zersetzen und schmilzt bei 243° (U., C.). Leicht löslich in warmem Eisessig, schwer in Alkohol (U., C.). — Verwendung zur Darstellung von blauen Monoazofarbstoffen: B. A. S. F., D.R.P. 158499; *C.* **1905** I, 785.

N-Methyl-4.5-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{11}H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Brom-1.8-dinitro-naphthalin mit Alkohol und 33%iger Methyl-

aminlösung auf 120° (ULLMANN, CONSONNO, *B*. **35**, 2806). — Ziegelrote Krystalle (aus Benzol oder Eisessig). F: 259° (Zers.). Löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig.

N.N-Dimethyl-4.5-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 4-Brom-1.8-dinitro-naphthylamin-(1) mit 33%iger Dimethylaminlösung und Alkohol auf 115° (U., C., *B*. **35**, 2807). — Dunkelrote Nadeln, die beim Zerreiben ziegelrot werden. F: 176°. Löslich in warmem Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

N-Acetyl-4.5-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-ξ-nitro-naphthylamin-(1) (S. 1260) durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 145191; *C*. **1903** II, 1097). — Hellgelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 244°.

4.8-Dinitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1.5-dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 561) mit alkoh. Ammoniak auf 160° (ULLMANN, CONSONNO, *B*. **35**, 2810). — Ziegelrote Nadeln (aus verd. Eisessig). Erweicht bei 194° und schmilzt bei 197° unter Zersetzung. Löslich in Eisessig, warmem Benzol und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin.

N-Äthyl-N-acetyl-4.x-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{14}H_{13}O_5N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetyl-äthyl-α-naphthylamin mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (MELDOLA, *Soc*. **89**, 1434). Aus N-Äthyl-N-acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1) mit kalter rauchender Salpetersäure (M.). — Ockergelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221—222°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure vorübergehend intensive Violettfärbung.

N.N'-Bis-[x.x-dinitro-naphthyl-(1)]-harnstoff $C_{21}H_{12}O_9N_6 = [(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-bis-α-naphthylamid mit Salpetersäure (D: 1,5) (PERKIN, *Soc*. **61**, 467). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln.

N.N'-Bis-[x.x-dinitro-naphthyl-(1)]-succinamid $C_{24}H_{16}O_{10}N_6 = [(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2—]_2$. *B.* Das mit Eisessig zu einem Schlamm angerührte Bernsteinsäure-bis-α-naphthylamid wird in Salpetersäure (D: 1,5) eingetragen, solange noch Lösung erfolgt; nach 1-stdg. Stehen fällt man mit Wasser und kocht den Niederschlag mit Eisessig, wobei N.N'-Bis-[x.x-dinitro-naphthyl-(1)]-succinamid sich löst und N.N'-Bis-[x.x.x.x-tetranitro-naphthyl-(1)]-succinamid zurückbleibt (HÜBNER, *A*. **209**, 383). — Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

2.4.5-Trinitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_6O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-[2.4.5-trinitro-naphthyl-(1)]-äther (Bd. VI, S. 619) mit alkoh. Ammoniak (MELDOLA, HANES, *Soc*. **65**, 841) im geschlossenen Rohr auf 50° (STAEDEL, *A*. **217**, 173; vgl. ST., *B*. **14**, 901). — Gelbe Blättchen (aus Toluol). Färbt sich bei 240° dunkler, ist bei 264° fast schwarz und scheint etwas geschmolzen zu sein, verpufft bei höherer Temperatur (ST., *A*. **217**, 173); beginnt bei 260° sich zu schwärzen und ist bei 280° völlig verkohlt (M., H.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Toluol (ST., *A*. **217**, 173). — Liefert bei der Elimination der Aminogruppe 1.3.8-Trinitro-naphthalin (Bd. V, S. 563) (ST., *B*. **14**, 901).

2.4.5.7-Tetranitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_5O_8N_5 = (O_2N)_4C_{10}H_3 \cdot NH_2$. *B.* Bei Einwirkung von NH_3 auf eine Lösung von 4-Brom-1.3.6.8-tetranitro-naphthalin (Bd. V, S. 565) in Benzol (MERZ, WEITH, *B*. **15**, 2717). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 194°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Benzol.

N-Phenyl-2.4.5.7-tetranitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_9O_8N_5 = (O_2N)_4C_{10}H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 4-Brom-1.3.6.8-tetranitro-naphthalin in Benzol mit Anilin (M., W., *B*. **15**, 2717). — Orangegelbe, benzolhaltige Nadeln (aus Benzol), dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 162,5°. Wenig löslich in warmem Alkohol oder Äther, reichlicher in Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Anilin und 2.4.5.7-Tetranitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 620).

2.4.5.8-Tetranitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_5O_8N_5 = (O_2N)_4C_{10}H_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim mäßigen Erwärmen von in Benzol verteiltem 4-Brom-1.3.5.8-tetranitro-naphthalin (Bd. V, S. 564) mit NH_3 (M., W., *B*. **15**, 2720). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

N-Phenyl-2.4.5.6-tetranitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_9O_8N_5 = (O_2N)_4C_{10}H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-1.3.5.8-tetranitro-naphthalin, in Benzol suspendiert, mit Anilin (M., W., *B.* **15**, 2720). — Orangefarbene, benzolhaltige Nadeln (aus Benzol); dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Benzol. — Wird durch Kochen mit verd. Natronlauge langsam zersetzt.

N.N'-Bis-[x.x.x.x-tetranitro-naphthyl-(1)]-succinamid $C_{24}H_{12}O_{18}N_{10} = [(O_2N)_4C_{10}H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2—]_2$. *B.* s. im Artikel N.N'-Bis-[x.x-dinitro-naphthyl-(1)]-succinamid, S. 1264. — Mikrokrystallinische gelbliche Masse. F: 256°; unlöslich in kochendem Eisessig (Hübner, *A.* **209**, 384).

2. *2-Amino-naphthalin, Naphthylamin-(2), β-Naphthylamin* $C_{10}H_9N$ = [Naphthalinring mit NH_2 in Stellung 2].

Bildung.

Bei der Reduktion von β-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 555) mit Zink in eisessigsaurer (Lellmann, Remy, *B.* **19**, 237) oder neutraler Lösung, in nicht unbeträchtlicher Menge — neben anderen Produkten — auch in alkal. Lösung (Meisenheimer, Witte, *B.* **36**, 4157). Beim Behandeln von 4-Brom-2-nitro-naphthalin mit Zinn und Salzsäure (Liebermann, Scheiding, *A.* **183**, 284). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in stark erhitztes β-Naphthol (Bd. VI, S. 627) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 411; vgl. Graebe, *B.* **13**, 1850; Merz, Weith, *B.* **14**, 2343). Man erhitzt 1 Tl. β-Naphthol mit 4 Tln. Chlorcalciumammoniak (dargestellt durch Sättigen von 16—19% Wasser enthaltendem granuliertem Chlorcalcium mit Ammoniakgas) im geschlossenen Rohr zuerst 2 Stdn. auf 230—250° und dann 6 Stdn. auf 270—280°; gleichzeitig wird etwas β.β-Dinaphthylamin (S. 1278) gebildet (Benz, *B.* **16**, 11, 21; vgl. Merz, Weith, *B.* **14**, 2344). In geringer Menge beim Erhitzen von β-Naphthol mit Chlorzinkammoniak im Ölbade auf 200—210°, neben viel β.β-Dinaphthylamin (Merz, Weith, *B.* **13**, 1300; vgl. Benz, *B.* **16**, 8, 15, 16). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit wäßr. Ammoniumsulfit- und Ammoniaklösung im Autoklaven auf 100—150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *Frdl.* **6**, 191; *C.* **1901** I, 349; Bucherer, *J. pr.* [2] **69**, 88). Bei mehrstündigem Erhitzen von β-Naphthol mit überschüssigem Ammoniumformiat (Natriumformiat + Salmiak) im Druckrohr auf 250°, neben wenig β.β-Dinaphthylamin (Calm, *B.* **15**, 616). Bei 8-stdg. Erhitzen von 10 Tln. β-Naphthol mit 24 Tln. trocknem Natriumacetat, 16 Tln. Ammoniumchlorid und 10 Tln. Eisessig auf 270° entsteht neben wenig β-Naphthylamin und β.β-Dinaphthylamin hauptsächlich β-Acetnaphthalid, das durch Kochen mit Natronlauge oder besser verd. Salzsäure zu β-Naphthylamin verseift wird (Merz, Weith, *B.* **14**, 2343; Calm, *B.* **15**, 613). Auch durch Erhitzen von β-Naphthol mit Acetamid und Eisessig im Druckrohr auf 270° und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wie vorher erhält man als Hauptprodukt β-Naphthylamin, neben wenig β.β-Dinaphthylamin (Calm, *B.* **15**, 614). β-Naphthylamin bildet sich in geringer Menge bei längerem Erwärmen von Naphthalin mit salzsaurem Hydroxylamin und Aluminiumchlorid, neben wenig α-Naphthylamin (Graebe, *B.* **34**, 1781). Bei 2-stdg. Erhitzen von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium (Bd. XI, S. 171) mit Natriumamid in Gegenwart von Naphthalin auf 200° (Sachs, *B.* **39**, 3014). Bei längerem Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 281) mit starkem wäßr. Ammoniak im Druckkessel auf ca. 250°, als Hauptprodukt (Tobias, D. R. P. 74688; *Frdl.* **3**, 442, 443).

Darstellung.

144 Tle. β-Naphthol werden mit 116 Tln. Ammoniumsulfit, 500 Tln. Wasser und 120 Tln. 20%iger Ammoniaklösung in einem Autoklaven mit Rührwerk 8 Stdn. auf 100—150° erhitzt (B. A. S. F., D. R. P. 117471; *Frdl.* **6**, 191; *C.* **1901** I, 349).

Physikalische Eigenschaften.

Geruchlose Blättchen (aus Wasser) (Liebermann, Scheiding, *A.* **183**, 265) oder spießige Krystalle (bei langsamer Krystallisation aus Alkohol) (Lie., Jacobson, *A.* **211**, 41). Ist triboluminescent (Trautz, *Ph. Ch.* **53**, 58). F: 111—112° (Perkin, *Soc.* **69**, 1212), 112° (Merz, Weith, *B.* **13**, 1301), 112—113° (Lie., Ja.). Kp: 294° (Lie., Ja.); Kp_{760}: 306,1° (korr.) (Per., *Soc.* **69**, 1212). Mit Wasserdampf flüchtig (Lie., Schei.; Merz, Weith). D: 1,216 (Rudolfi, *Ph. Ch.* **66**, 726, 729); D_4^{98}: 1,0614 (Per., *Soc.* **69**, 1233). Leicht löslich in heißem Wasser (Merz, Weith). Mit Orangefarbe in flüssigem Schwefeldioxyd leicht löslich (Walden, *B.* **32**, 2864). Löslichkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: Antony, Magri, *G.* **35** I, 221. Wärmetönung beim Lösen in Benzol: Vignon, Évieux, *Bl.* [4] **3**, 1027. Schmelzpunkte, Dichten und Dielektrizitätskonstanten von Naphthalin-β-Naphthylamin-Gemischen und

von Anthracen-β-Naphthylamin-Gemischen: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 725, 728. Schmelzpunkte der Gemische aus β-Naphthylamin und Phenol: KREMANN, *M.* **27**, 104; aus β-Naphthylamin und p-Nitroso-dimethylanilin: KRE., *M.* **25**, 1323. Kryoskopisches Verhalten des β-Naphthylamins in Naphthalin: SPERANSKI, *Ph. Ch.* **46**, 78. n_α^{98}: 1,63886; n_D^{98}: 1,64927; n_γ^{98}: 1,70193 (PER., *Soc.* **69**, 1233). Molekularrefraktion und -dispersion: PER., *Soc.* **69**, 1233. Absorption der alkoh. Lösung im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 291. Die wäßr. Lösung des β-Naphthylamins fluoresciert stark blau (LIE., SCHEI.; MERZ, WEITH); die Lösungen der Salze fluorescieren nicht (LIE., SCHEI.). Verminderung der Fluorescenz stark verdünnter Lösungen der Base durch Zusatz organischer Verbindungen: PINNOW, *J. pr.* [2] **66**, 283, 292. Fluorescenz der alkoh. Lösung der Base und des Hydrochlorids im Ultraviolett: LEY, v. ENGELHARDT, *B.* **41**, 2990. Kathodenluminescenz: O. FISCHER, *C.* **1906** II, 1406; POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **16** II, 363. Die Dämpfe des β-Naphthylamins zeigen unter dem Einfluß von Teslaströmen bei atmosphärischem Druck blaue Luminescenz (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **26**, 724; *B.* **33**, 1730). Bildungswärme: LEMOULT, *C. r.* **136**, 1039; **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 412. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1266,5 Cal., bei konstantem Druck: 1267,5 Cal. (LEM., *C. r.* **136**, 1039; *A. ch.* [8] **10**, 412), 1268,4 Cal. (LEM., *C. r.* **143**, 748). Magnetisches Drehungsvermögen: PER., *Soc.* **69**, 1212, 1245. Dielektrizitätskonstante: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 726. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 15°: $3,9 \times 10^{-10}$ (berechnet aus dem colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2137), bei 25°: $2,0 \times 10^{-10}$ (bestimmt aus dem durch Verteilung zwischen Benzol und Wasser ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726). β-Naphthylamin reagiert nicht gegen Lackmus (LIE., SCHEI.); es reagiert bei der Titration in wäßr.-alkoh. Lösung gegen Phenolphthalein neutral, gegen Helianthin als einsäurige Base (ASTRUC, *C. r.* **129**, 1022). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Pikrinsäure in Benzollösung: VI., ÉV. Geschwindigkeit der Absorption von Chlorwasserstoff: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 324.

Chemisches Verhalten.

Verhalten unter physikalischen Einflüssen. Durch anhaltendes Erhitzen von β-Naphthylamin im Druckrohr auf 280—300° zerfallen etwa 3,5% in Ammoniak und β.β-Dinaphthylamin (S. 1278) (BENZ, *B.* **16**, 14). Verhalten des β-Naphthylamins gegen Licht und gegen Elektrizität siehe oben.

Einwirkung anorganischer Reagenzien. β-Naphthylamin gibt mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, CrO_3 usw. im Gegensatz zu α-Naphthylamin keine Färbungen (LIEBERMANN, SCHEIDING, *A.* **183**, 265). Behandelt man β-Naphthylamin in wäßr. Suspension mit Chlorkalk bei 40—50°, so resultiert asymm. diang. Dinaphthazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3493) (CLAUS, JÄCK, D. R. P. 78748; *Frdl.* **4**, 373; vgl. MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2711). Zum Mechanismus dieser Reaktion vgl. RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2070. Asymm. diang. Dinaphthazin entsteht auch, wenn man β-Naphthylamin mit schmelzenden Alkalien mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln behandelt (Höchster Farbw., D. R. P. 165226; *C.* **1905** II, 1757). β-Naphthylamin reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bei gelindem Erwärmen unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAITH, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1374; *C.* **1903** I, 72). Bei der Behandlung von 15 g β-Naphthylamin mit 12 g Natrium in siedendem Amylalkohol werden ac. Tetrahydro-β-naphthylamin (S. 1200) und wenig Δ^2-Dihydronaphthalin (Bd. V, S. 518) erhalten (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **21**, 850, 859); verwendet man auf 15 g β-Naphthylamin 20 g Natrium, so erhält man ein Gemisch von viel ac. Tetrahydro-β-naphthylamin mit wenig ar. Tetrahydro-β-naphthylamin (S. 1198) (BAM., KITSCHELT, *B.* **23**, 876). Beim Leiten von Chlor (2 Mol.-Gew.) in eine Suspension von schwefelsaurem β-Naphthylamin in 80%iger Schwefelsäure unter Eiskühlung entsteht 5.8-Dichlor-naphthylamin-(2) (S. 1310) (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 59; vgl. CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 3). Beim Bromieren von β-Naphthylamin in essigsaurer Lösung wird nur wenig 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) (S. 1312) erhalten (CLAUS, PHI., *J. pr.* [2] **43**, 48); in guter Ausbeute entsteht es beim Durchleiten eines mit Bromdämpfen gesättigten, trocknen Luftstromes durch eine eisgekühlte Suspension von schwefelsaurem β-Naphthylamin in 80%iger Schwefelsäure (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 1). In quantitativer Ausbeute wird 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) beim Bromieren von salzsaurem β-Naphthylamin in rauchender Salzsäure erhalten (L. MICHAELIS, *B.* **29**, 2196). β-Naphthylamin gibt beim Erhitzen mit Natriumamid und Naphthalin auf 230° neben Naphthalinhydriden ein Gemisch von viel Naphthylendiamin-(1.6) und wenig Naphthylendiamin-(2.3) (Syst. No. 1783) (SACHS, *B.* **39**, 3012, 3021, 3022). Beim Hinzufügen einer Lösung von 35,9 g salzsaurem β-Naphthylamin in 2 l Wasser zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 7,9 g Natriumnitrit und 5,6 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser wird 1-[Naphthalin-(2)-azo]-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) gebildet (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2202; vgl. LAWSON, *B.* **18**, 2422; ZINCKE, LAW., *B.* **20**, 2896). Beim Hinzufügen von 2,5 g

Isoamylnitrit zu einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 2 g β-Naphthylamin in ca. 8 g absol. Alkohol unter guter Kühlung wird β-Naphthalindiazoniumchlorid (Syst. No. 2196) in fester Form erhalten (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2057). Fügt man zu einer Lösung von β-Naphthylaminsulfat bei 25—35° eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und kocht die Flüssigkeit mit Salpetersäure (D: 1,35), so erhält man 1.6-Dinitro-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 655) (GRAEBE, DREWS, *B.* **17**, 1171; GRAE., *A.* **335**, 142). Beim Eintragen von salpetersaurem β-Naphthylamin in konz. Schwefelsäure bei 0° entstehen 5-Nitro- und 8-Nitro-naphthylamin-(2) (S. 1314 u. 1315) (FRIEDLÄNDER, SZYMANSKI, *B.* **25**, 2077; HIRSCH, D.R.P. 57491; *Frdl.* **3**, 509). Bei längerem Kochen von β-Naphthylamin mit der 6-fachen Menge Natriumdisulfitlösung von 40° Bé unter Zusatz von Alkohol entsteht β.β-Dinaphthylamin (BAYER & Co., D. R. P. 114974; *C.* **1900** II, 1093; vgl. BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 434). Erhitzt man β-Naphthylamin mit einer wesentlich größeren Menge wäßr. Disulfitlösung und verseift das entstandene Reaktionsprodukt mit Alkali, so erhält man β-Naphthol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868). Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Thionylchlorid in trocknem Benzol entsteht Thionyl-β-naphthylamin $C_{10}H_7 \cdot N:SO$ (S. 1307) (MICHAELIS, *A.* **274**, 255). Bei mehrtägiger Behandlung von schwefelsaurem β-Naphthylamin mit ca. 3 Tln. Schwefelsäure von 66° Bé bei 15—20° entstehen ca. 55% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) neben Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (DAHL & Co., D. R. P. 32276; *Frdl.* **1**, 425; ERDMANN, *A.* **275**, 277, 280; vgl. auch GREEN, *Soc.* **55**, 34; *B.* **22**, 721; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 188; *B.* **24** Ref., 655). Bei kurzem Erwärmen von 1 Tl. β-Naphthylamin mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf 70—80° entstehen ca. 68—70% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5), ca. 30% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) und Spuren der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (DAHL & Co., D. R. P. 29084, 32271; *Frdl.* **1**, 423, 424; vgl. GREEN, *Soc.* **55**, 34; *B.* **22**, 721). Bei 5—6-stdg. Erhitzen von β-Naphthylamin mit 3—3½ Tln. Schwefelsäure von 66° Bé auf 100—105° wird ein Gemisch von ca. 40% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5), 50% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) und je 5% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) erhalten (DAHL & Co., D. R. P 29084; *Frdl.* **1**, 422; GREEN, *Soc.* **55**, 33, 35; *B.* **22**, 721, 722). Erhitzt man das obige Gemisch längere Zeit auf ca. 120°, so nimmt die Menge der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) ab, während die der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) steigt (DAHL & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* **1**, 422; GREEN, *Soc.* **55**, 34; *B.* **22**, 721; vgl. auch FORSLING, *B.* **19**. 1715; **20**, 2099). Bei 1-stdg. Erhitzen von schwefelsaurem β-Naphthylamin mit 3 Tln. gewöhnlicher Schwefelsäure auf 160—170° wird ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) erhalten (GREEN, *Soc.* **55**, 34; *B.* **22**, 721; vgl. BAYER, DUISBERG, *B.* **20**, 1428; WEINBERG, *B.* **20**, 2909, 3353; SCHULTZ, *B.* **20**, 3158; ERDMANN, *B.* **21**, 639; ARM., WY., *Chem. N.* **59**, 188; *B.* **24** Ref., 655). Bei 2—3-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen β-Naphthylamin und konz. Schwefelsäure auf 200—210° wird fast nur Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) gebildet (LIEBMANN, *Moniteur scient.* [3] **15** [1885], 1043; Deutsche Patentanmeld. L. 3205 [1885]; *Frdl.* **1**, 420; vgl. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1926], S. 364). Auch beim Schmelzen des β-Naphthylamins mit Kaliumdisulfat bei 230° entsteht fast allein Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6), daneben sehr wenig Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (BISCHOFF, *B.* **23**, 1914). Erhitzt man schwefelsaures β-Naphthylamin mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (20—30% SO_3-Gehalt) so lange auf 110—140°, bis eine Probe sich klar in kaltem Wasser löst, so erhält man Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 1924) (GANS & Co., D. R. P. 35019; *Frdl.* **1**, 382; *B.* **19** Ref., 277; vgl. ARM., WY., *Chem. N.* **61**, 92; *B.* **24** Ref., 707, 708). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin in Chloroformlösung entsteht β-Naphthylsulfamidsäure (S. 1307) (TRAUBE, *B.* **24**, 363). Bei 10-stdg. Erhitzen von β-Naphthylamin mit der doppelten Menge Calciumchlorid im Druckrohr auf 270—280° entsteht etwas β.β-Dinaphthylamin (BENZ, *B.* **16**, 13). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes β-Naphthylamin bei 170—190° entsteht quantitativ β.β-Dinaphthylamin (KLOPSCH, *B.* **18**, 1586).

Einwirkung organischer Reagenzien. Erhitzt man gleiche Gewichtsmengen β-Naphthylamin und Methyljodid mit der doppelten Menge Methylalkohol 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100°, so erhält man Methyl-β-naphthylamin (S. 1273) (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1785; vgl. v. PE., *B.* **28**, 2370 Anm.). Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit Methyljodid und Benzol am Rückflußkühler und mehrfache Wiederholung der Methylierung mit den freigemachten Basen wird neben etwas Dimethyl-β-naphthylamin (S. 1273) hauptsächlich Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumjodid (S. 1274) erhalten (REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 885). Auch durch mehrstündiges Erhitzen von β-Naphthylamin mit Methyljodid und Natronlauge im Einschmelzrohr auf 120° wird Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumjodid gebildet (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1306). Bei 12-stdg. Kochen einer Lösung von 100 g β-Naphthylamin in 300 g Alkohol mit 85 g Äthylbromid entsteht Äthyl-β-naphthylamin (S. 1274) (O. FISCHER, *B.* **26**, 193). Bei 7—8-stdg. Erhitzen von 39 g β-Naphthylamin, 85 g Äthyljodid, 22 g Ätznatron und 22 ccm Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Diäthyl-β-naph-

thylamin (S. 1275) (MORGAN, *Soc.* **77**, 823). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Methylenchlorid im geschlossenen Rohr auf 200° entsteht das Dibenzoacridin (F: 216°) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3094) (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **89**, 1393). Dieselbe Verbindung bildet sich beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Methylenjodid und überschüssigem Kaliumcarbonat im offenen Gefäß auf 150—160° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **81**, 289); im geschlossenen Rohr verläuft die Reaktion unter Bildung eines Gemisches desselben Dibenzoacridins und einer Verbindung $C_{42}H_{28}N_2$ („Naphthacrihydridin"; s. bei dem Dibenzoacridin, F: 216°, Syst. No. 3094) (SEN., AU., *Soc.* **89**, 1398). Werden 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Methylenjodid in Gegenwart von geschmolzenem und gepulvertem Kaliumhydroxyd erhitzt, so erhält man nur die Verbindung $C_{42}H_{28}N_2$ (SEN., AU., *Soc.* **89**, 1398). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Äthylidenchlorid im geschlossenen Rohr auf 200° oder in Gegenwart von Naphthalin auf 300° wird β.β-Dinaphthylamin erhalten (SEN., AU., *Soc.* **89**, 1394). Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Äthylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat im Ölbade auf 140° entstehen 1.4-Di-β-naphthyl-piperazin (Syst. No. 3460) und N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin (S. 1305) (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1984). β-Naphthylamin liefert mit Pentamethylendibromid (Bd. I, S. 131) N-β-Naphthyl-piperidin (Syst. No. 3038) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 854, 856). 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin nur β.β-Dinaphthylamin; bei Gegenwart von Naphthalin wird dagegen das Phenyl-dibenzoacridin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3098) erhalten (SEN., AU., *Soc.* **89**, 1396).

Erhitzt man salzsaures β-Naphthylamin mit Methylalkohol 9 Stdn. im Druckrohr auf 170—180°, so bilden sich Dimethyl-β-naphthylamin und Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumchlorid, das man durch Erhitzen mit Ammoniak im Druckrohr auf 130—140° auch in Dimethyl-β-naphthylamin überführen kann (PINNOW, *B.* **32**, 1405). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit β-Naphthylamin oder salzsaurem β-Naphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. **14612**; *Frdl.* **1**, 413) oder mit β-Naphthylamin in Gegenwart von wasserhaltigem Calciumchlorid auf 270—280° (BENZ, *B.* **16**, 17) entsteht β.β-Dinaphthylamin. Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol (SKRAUP, COBENZL, *M.* **4**, 438) oder von Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 708) bildet sich 5.6-Benzochinolin (β-Naphthochinolin) (Syst. No. 3088).

Die Einw. von 1 Mol.-Gew. einer 41%igen Formaldehydlösung auf 1 Mol.-Gew. β-Naphthylamin in eisessigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur führt zur Bildung von Methylen-β-naphthylamin (S. 1280), bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin in Acetonlösung wird Methylen-di-β-naphthylamin (S. 1280) erhalten; läßt man aber 1 Mol.-Gew. einer 40%igen Formaldehydlösung auf 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin in Eisessig bei der Temperatur des siedenden Wasserbades einwirken, so erhält man dieselbe Verbindung $C_{42}H_{28}N_2$ („Naphthacrihydridin") wie beim Erhitzen mit Methylenjodid und Kaliumcarbonat im geschlossenen Rohr, s. o. (MÖHLAU, HAASE, *B.* **35**, 4164; vgl. MORGAN, *Soc.* **73**, 536). Fügt man zu einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin und Formaldehyd konz. Salzsäure, so erhält man als Hauptprodukte polymeres Methylen-β-naphthylamin und die Verbindung $C_{42}H_{28}N_2$, als Nebenprodukte das Dibenzoacridin vom Schmelzpunkt 216° und eine Verbindung $C_{22}H_{16}N_2$ (S. 1273) (MORGAN, *Soc.* **73**, 541, 553; vgl. MÖHLAU, HAASE, *B.* **35**, 4164). Beim Erwärmen von β-Naphthylamin in wenig Wasser mit der äquimolekularen Menge einer Lösung von Formaldehyd-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 578) auf 50° entsteht die Verbindung $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (S. 1280) (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2809). Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) und α-Naphthol bildet sich das Dibenzoacridin (F: 228° korr.) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3094) (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **89**, 1392). Erhitzt man äquimolekulare Mengen von β-Naphthylamin und β-Naphthol mit Polyoxymethylen bis auf höchstens 225°, so entsteht als Hauptprodukt die Verbindung $C_{42}H_{28}N_2$ (SEN., AU., *Soc.* **89**, 1398); bei Erhöhung der Temperatur (bis auf 250°) wird das Dibenzoacridin vom Schmelzpunkt 216° Hauptprodukt (ULLMANN, FETVADJIAN, *B.* **36**, 1028; vgl. SEN., AU., *Soc.* **89**, 1398). Bei mehrstündigem Digerieren von 1 Tl. β-Naphthylamin mit 1 Tl. Paraldehyd (Syst. No. 2952) und 2 Tln. rober Salzsäure bei 100—110° entsteht das Methyl-benzochinolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3088) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1711). β-Naphthylamin gibt in Chloroformlösung mit Chloral in Ligroin das Chloral-β-naphthylamin $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (S. 1281) (RÜGHEIMER, *B.* **39**, 1663). Beim Versetzen einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem β-Naphthylamin mit Benzaldehyd und etwas konz. Salzsäure entsteht salzsaures [α-Oxy-benzyl]-β-naphthylamin (S. 1281)

(Dimroth, Zoeppritz, *B.* **35**, 989). Versetzt man eine heiße alkoh. Lösung von β-Naphthylamin mit Benzaldehyd, so erhält man Benzal-β-naphthylamin (S. 1281) (Claisen, *A.* **237**, 273). Erhitzt man äquimolekulare Mengen von β-Naphthylamin, salzsaurem β-Naphthylamin und Benzaldehyd in wenig Alkohol im Autoklaven bei 10 Atm. Überdruck, so entsteht das Phenyl-dibenzoacridindihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3097) (Haa., *B.* **36**, 591). Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man β-Naphthylamin mit Benzaldehyd auf 100—110° erhitzt, darauf β-Naphthol hinzufügt und die Temperatur auf 200—210° erhöht (Ull., Fet., *B.* **36**, 1030). Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit 6-Chlor-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) in Nitrobenzol auf 205° entsteht das Nitrophenylbenzoacridin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3095) (Ull., Ernst, *B.* **39**, 303). β-Naphthylamin reagiert mit Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) unter Bildung von Diphenylessigsäure-β-naphthylamid (S. 1288) (Staudinger, *A.* **356**, 81). Beim Zufügen von konz. Natronlauge zu einer Lösung von β-Naphthylamin und Benzalacetophenon in Alkohol wird ω-[α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-acetophenon $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) erhalten (Tambor, Wildi, *B.* **31**, 353). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin und Glyoxal-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 760) in verdünnt-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade entstehen [N-β-Naphthyl-glycin]-β-naphthylamid (S. 1306) und das Benzoindol-Derivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3116) (Hinsberg, *B.* **21**, 111, 113; Hins., Simcoff, *B.* **31**, 250, 251; vgl. Hins., *B.* **41**, 1368). Beim Erwärmen von β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Chinondichlordiimid (Bd. VII, S. 621) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade entsteht salzsaures Amino-ang.-naphthophenazin der Formel I (Syst. No. 3722) (Nietzki, Otto, *B.* **21**, 1599). Bei mehrstündigem Kochen von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (α-Nitroso-β-naphthylamin; Bd. VII, S. 717) mit β-Naphthylamin und seinem Hydrochlorid in Alkohol entsteht als Hauptprodukt das β-Naphthylamino-symm.-diang.-dinaphthazin der Formel II (Syst. No. 3725) neben wenig symm. diang. Dinaphthazin (Syst. No. 3493) (O. Fischer, Junk, *B.* **26**, 184; vgl. O. Fi., Albert, *B.* **29**, 2086).

Erhitzt man β-Naphthylamin mit Benzoin (Bd. VIII, S. 167) im geschlossenen Rohr auf 210—220°, so bildet sich ms-β-Naphthylamino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) (Voigt, *J. pr.* [2] **34**, 22; vgl. Japp, Murray, *Soc.* **65**, 890; *B.* **26**, 2639). Erhitzt man aber β-Naphthylamin mit Benzoin in Gegenwart von $ZnCl_2$, so erhält man das Diphenylbenzoindol (Diphenyl-β-naphthindol) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3095) (Japp, Mu., *Soc.* **65**, 897; *B.* **26**, 2641).

Beim Kochen von 2 Tln. β-Naphthylamin mit 1,5 Tln. Ameisensäure (D: 1,2) (Liebermann, Jacobson, *A.* **211**, 42) oder beim Digerieren von β-Naphthylamin mit Ameisensäureäthylester in konzentriert-alkoholischer Lösung (Cosiner, *B.* **14**, 58) entsteht Formyl-β-naphthylamin (β-Formnaphthalid) (S. 1284). Durch 2-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen β-Naphthylamin und Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) auf 100° wird N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin (S. 1284) erhalten (Dains, *B.* **35**, 2502). Formamid liefert mit der äquimolekularen Menge β-Naphthylamin in Eisessiglösung β-Formnaphthalid (Hirst, Cohen, *Soc.* **67**, 830). Bei 12-stdg. Kochen von β-Naphthylamin mit Eisessig entsteht Acetyl-β-naphthylamin (β-Acetnaphthalid) (S. 1284), neben etwas β.β-Dinaphthylamin (Liebermann, Jacobson, *A.* **211**, 42, 43). Geschwindigkeit der Acetylierung von β-Naphthylamin mit Eisessig im zugeschmolzenen Gefäß bei 210°: Cybulski, Ж. **35**, 219; *C.* **1903** II, 43. β-Acetnaphthalid entsteht auch beim Versetzen von β-Naphthylamin in Benzollösung mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid (Kaufmann, *B.* **42**, 3482). Bei 1-stdg. Kochen von β-Naphthylamin mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid werden 42,5% Monoacetyl-β-naphthylamin und 48,5% Diacetyl-β-naphthylamin (S. 1285) gebildet (Sudborough, *Soc.* **79**, 540). Durch Erhitzen von 6 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 3 Mol.-Gew. Acetylchlorid und 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht N.N'-Di-β-naphthyl-acetamidin (S. 1285) (Maschke, Dissertation [Berlin 1886], S. 16; *C.* **1886**, 824; *J.* **1886**, 868). Beim Erwärmen von β-Naphthylamin mit Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) bis zum Sieden erhält man β-Acetnaphthalid (Pawlewski, *B.* **35**, 112). Beim Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit β-Naphthylamin bei Gegenwart von Kaliumcarbonat

und etwas Kupfer in Amylalkohol (ULLMANN, RASETTI, *A.* **355**, 350) oder beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von 2-chlor- oder 2-brom-benzoesaurem Kalium mit β-Naphthylamin in Gegenwart von metallischem Kupfer oder Kupfersalzen im geschlossenen Gefäß auf etwa 120—125° (Höchster Farbw., D.R.P. 145189; *Frdl.* **7**, 122; *C.* **1903** II, 1097) entsteht N-β-Naphthyl-anthranilsäure (Syst. No. 1894). Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit 3 Tln. krystallisierter Oxalsäure auf 140—150° entsteht Oxalsäure-mono-β-naphthylamid (S. 1288) (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 288; vgl. indessen TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1238). Erhitzt man 5 g Oxalsäure mit 8 g β-Naphthylamin auf 265°, so erhält man Oxalsäure-bis-β-naphthylamid (S. 1288) (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3267). Kocht man β-Naphthylamin mit Oxalsäurediäthylester, so entsteht Oxalsäure-äthylester-β-naphthylamid und Oxalsäure-bis-β-naphthylamid (R. MEYER, MÜLLER, *B.* **30**, 772; PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 846 Anm.). Zur Bildung von Oxalsäure-bis-β-naphthylamid aus $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot MgI$ und Oxalsäurediäthylester vgl. BODROUX, *C. r.* **142**, 402. Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine alkoh. Lösung von β-Naphthylamin entstehen Oxalsäure-bis-β-naphthylamidin („Cyan-β-naphthylamin"; S. 1289) und die Verbindung $C_{10}H_7 \cdot N:C\langle{}^{N(C_{10}H_7)\cdot C:NH}_{N(C_{10}H_7)\cdot C:NH}$ (Syst. No. 3614) (NORDENSKJÖLD, *Öf. Sv.* **1889**, 387; vgl. MEVES, *J. pr.* [2] **61**, 468). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester am Rückflußkühler entsteht Malonsäure-bis-β-naphthylamid (S. 1289) (WHITELEY, *Soc.* **83**, 41; R. MEYER, v. LUTZAU, *A.* **347**, 24). Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Brombernsteinsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin auf dem Wasserbade entsteht [β-Naphthylamino]-bernsteinsäure-diäthylester; bei längerer Einw. von überschüssigem β-Naphthylamin bei 170—180° erhält man [β-Naphthylamino]-bernsteinsäure-äthylester-β-naphthylamid (S. 1306) und [β-Naphthylamino]-bernsteinsäure-bis-β-naphthylamid (S. 1307), neben etwas [β-Naphthylamino]-bernsteinsäure-diäthylester (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 969).

β-Naphthylamin gibt mit Acetoncyanhydrin und Äther α-[β-Naphthylamino]-isobuttersäure-nitril (S. 1300); dieselbe Verbindung entsteht auch aus salzsaurem β-Naphthylamin mit Aceton und Cyankalium in Ligroin (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1008; vgl. MULDER, *R.* **26**, 181). Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) auf 260—280° entsteht neben 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-β-naphthylamid (S. 1301) und β.β-Dinaphthylamin das Dibenzoacridon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3193); verschmilzt man β-Naphthylamin mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2), setzt der Schmelze nach teilweisem Erkalten tropfenweise Phosphoroxychlorid zu und erhitzt das Gemisch noch einige Zeit auf 210—220°, so wird neben den genannten Produkten noch die — nicht rein isolierte — 3-β-Naphthylamino-naphthoesäure-(2) gebildet (STROHBACH, *B.* **34**, 4150, 4152). Erhitzt man eine Mischung von 1 Mol.-Gew. Citronensäure mit 3 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mehrere Stunden auf 140—150° oder schmilzt man das saure β-Naphthylaminsalz der Citronensäure $C_{10}H_9N + C_6H_8O_7$, so erhält man Citronensäure-β-naphthylimid-β-naphthylamid $C_{10}H_7 \cdot N\langle{}^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7}$ (Syst. No. 3372), das durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. β-Naphthylamin auf 150—170° in Citronensäure-tris-β-naphthylamid (S. 1302) übergeht (HECHT, *B.* **19**, 2615, 2616). Bei der Destillation von — nicht näher beschriebenem — schleimsaurem β-Naphthylamin entsteht 1-β-Naphthylpyrrol (Syst. No. 3048) (PICTET, LONG, *B.* **37**, 2795). β-Naphthylamin gibt mit 2 Mol.-Gew. Brenztraubensäure (oder mit 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure + 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd) in siedender alkoholischer Lösung als Hauptprodukt die Methylbenzochinolincarbonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3264) (DOEBNER, *B.* **27**, 353; DOE., FELBER, *B.* **27**, 2020), als Nebenprodukt in geringer Menge das β-Naphthylamid dieser Säure (DOE., *B.* **31**, 3197; TIEMANN, *B.* **31**, 3325). In kalter äther. Lösung gibt β-Naphthylamin mit Brenztraubensäure neben der Methylbenzochinolincarbonsäure α-[β-Naphthylimino]-propionsäure (S. 1302) (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 338; *A. ch.* [7] **9**, 480). Aus β-Naphthylamin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd erhält man Phenylbenzochinolincarbonsäure (Syst. No. 3268) (DOE., KUNTZE, *A.* **249**, 129; vgl. CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II [1914], 262, 265; *C.* **1915** I, 746, 747; *G.* **46** I [1916], 135). Beim Kochen von benzoylameisensaurem β-Naphthylamin mit Benzol oder Chloroform oder beim Behandeln des Salzes mit Methylalkohol entsteht α-[β-Naphthylimino]-phenylessigsäure (S. 1303) (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 526, 528). Erwärmt man 5 g β-Naphthylamin, gelöst in überschüssigem Eisessig, mit einer Lösung von 10 g α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) einige Minuten zum Kochen, so erhält man 1-β-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2598). Beim Erwärmen von β-Naphthylamin mit Benzaldehyd und Oxalessigester (Bd. III, S. 782) entstehen die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1918) und geringe Mengen von 1-β-Naphthyl-4.5-bis-β-naphthylimino-2-phenyl-

pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3367) (Si., Conduché, *C. r.* **139**, 298; Si., Mauguin, *C. r.* **143**, 427; *A. ch.* [8] **13**, 367). Beim Vermischen der essigsauren Lösungen von β-Naphthylamin und Diacetbernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 841) wird 1-β-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3276) erhalten (Knorr, *B.* **18**, 304; *A.* **236**, 306).

Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und Eisessig entsteht Dimethylamino-ang.-naphthophenazin (Dimethylnaphtheurhodin) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3722) (Witt, *B.* **21**, 721; D. R. P. 19224; *Frdl.* **1**, 277). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin und 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Michlers Hydrol; Syst. No. 1859) in Alkohol auf dem Wasserbade bildet sich N-β-Naphthyl-leukauramin $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 1804) (Möhlau, Heinze, *B.* **35**, 367). Beim Kochen von β-Naphthylamin mit ms-β-Naphthylamino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) entsteht neben β.β-Dinaphthylamin das Diphenylbenzoindol (Diphenylnaphthindol) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3095) (Bischler, Fireman, *B.* **26**, 1346; vgl. Japp, Murray, *Soc.* **65**, 891; *B.* **26**, 2640).

Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumsalzlösung auf β-Naphthylamin in Alkohol wird 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) erhalten (Lawson, *B.* **16**, 798; Bamberger, Schieffelin, *B.* **22**, 1376; La., *B.* **16**, 2422; Zincke, La., *B.* **20**, 2896).

Durch Erhitzen von β-Naphthylamin und Polyglykolid (Syst. No. 2759) entsteht Glykolsäure-β-naphthylamid (S. 1298) (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 68). Bei der Einw. von Pyridin und Bromcyan auf β-Naphthylamin entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des 1-β-Naphthylamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-β-naphthylimids $C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (S. 1282) (König, *J. pr.* [2] **69**, 126; vgl. Kö., *J. pr.* [2] **70**, 23, 52; Zincke, Heuser, Möller, *A.* **333**, 340). Cyanurchlorid $ClC{<}{N-CCl \atop N=CCl}{>}N$ (Syst. No. 3799) gibt in trocknem Äther mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin 4.6-Dichlor-2-β-naphthylamino-triazin (bezw. desmotrope Form) (Syst. No. 3873), mit 4 Mol.-Gew. β-Naphthylamin 6-Chlor-2.4-bis-β-naphthylamino-triazin (bezw. desmotrope Form) (Syst. No. 3888); mit 6 Mol.-Gew. β-Naphthylamin entsteht beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 150° 2.4.6-Tris-β-naphthylamino-triazin (bezw. desmotrope Form) (Syst. No. 3889) (Fries, *B.* **19**, 2056).

Verwendung.

β-Naphthylamin dient zur Darstellung von Sulfonsäuren (vgl. S. 1267), die als Farbstoffzwischenprodukte Verwendung finden. Es wird ferner als Komponente für Azofarbstoffe benutzt, vgl. *Schultz, Tab.* No. 115, 116, 281, 282, 287, 301, 383, 433.

Additionelle Verbindungen des β-Naphthylamins.

Verbindung mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2 = C_{10}H_9N + C_6H_2O_4N_2Cl_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und β-Naphthylamin in Äther (Sudborough, Picton, *Soc.* **89**, 590). Braunrote Nadeln. F: 67—68°. Verliert mit Alkohol leicht HCl. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{16}H_{12}O_6N_4 = C_{10}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β-Naphthylamin und 1.3.5-Trinitrobenzol in siedendem Alkohol oder Benzol (Su., *Soc.* **79**, 529). Beim Kochen von salzsaurem β-Naphthylamin und 1.3.5-Trinitro-benzol mit Wasser (Su.). Aus dem β-Naphthylaminsalz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure (S. 1272) beim Kochen mit Alkohol oder bei vorsichtigem Erhitzen im Ölbade auf 145° (Su.). Dunkelrote Nadeln. F: 162°. Leichter löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln als die entsprechende Verbindung des α-Naphthylamins. Läßt sich aus Essigsäure unverändert umkrystallisieren. Bei kurzem Stehen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung von β-Acetnaphthalid mit 1.3.5-Trinitro-benzol (F: 142°), bei längerer Einw. tritt Spaltung ein unter Bildung von 1.3.5-Trinitro-benzol und β-Acetnaphthalid. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) $C_{17}H_{14}O_6N_4 = C_{10}H_9N + C_7H_5O_6N_3$. *B.* Aus den Komponenten in alkoh. Lösung (Su., *Soc.* **79**, 530). Rote Nadeln. F: 113,5°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in heißem CS_2 und Ligroin. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 360). *B.* Aus den Komponenten in alkoh. Lösung (Schultz, *B.* **42**, 2636). Metallglänzende purpurrote Nadeln (aus Alkohol). F: 61—63°. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 417) $C_{19}H_{16}O_8N_4 = C_{10}H_9N + C_9H_7O_8N_3$. *B.* Aus den Komponenten in alkoh. Lösung (Su., *Soc.* **79**, 531). Tiefviolettblaue Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 127°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Aceton. — Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin. Vgl. darüber Kremann, *M.* **25**, 1322. — Verbindung mit Pikramid (S. 763) $C_{16}H_{13}O_6N_5 = C_{10}H_9N + C_6H_4O_6N_4$. *B.* Aus den Komponenten in

heißer Benzollösung (SU., *Soc.* **79**, 532) oder in siedendem Eisessig (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3092). Dunkelpurpurfarbene Nadeln (SU.); rote Krystalle (WITT, WITTE). F: 161,5° (SU.). — Verbindung mit N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin (S. 764) $C_{17}H_{15}O_6N_5 = C_{10}H_9N + C_7H_6O_6N_4$. B. Aus den Komponenten in alkoh. Lösung (BAMBERGER, MÜLLER, B. **33**, 109). Dunkelbraune violettschimmernde Nadeln. F: 132,5—133°.

N-Metallderivat des β-Naphthylamins.

Natrium-β-naphthylamid $C_{10}H_7\cdot NHNa$. B. Durch Erhitzen von Natriumamid mit β-Naphthylamin zuerst auf 112°, dann noch kurze Zeit auf 180—190° (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 465). — Gelbgrüne amorphe Masse; leicht zersetzlich durch Wasser.

Salze des β-Naphthylamins.

$C_{10}H_9N + HF$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Erhitzen (EKBOM, MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1889**, 382). — $C_{10}H_9N + HCl$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LIEBERMANN, SCHEIDING, *A.* **183**, 266). — $2C_{10}H_9N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). In Wasser viel schwerer löslich als das Salz des α-Naphthylamins (LIE., SCHEI., *A.* **183**, 266). — $2C_{10}H_9N + H_2S_2O_3$ (WAHL, *Bl.* [3] **27**, 1221). — $C_{10}H_9N + HNO_3$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 42). — $2C_{10}H_9N + H_3PO_4$. Blättchen (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 280). — $C_{10}H_9N + H_3PO_4$. Sternförmig gruppierte Nadeln. Wird durch siedendes Wasser in Phosphorsäure und das Salz $2C_{10}H_9N + H_3PO_4$ zerlegt (RAI., SCHT., *Ch. Z.* **25**, 280).

Salze der Oxalsäure (Bd. II, S. 502): Neutrales Salz $2C_{10}H_9N + C_2H_2O_4$. F: 181° (ANSELMINO, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **15**, 423, 425; *C.* **1906** I, 753). — Saures Salz $C_{10}H_9N + C_2H_2O_4$. F: 176°; gibt beim Kochen mit Alkohol β-naphthyloxamidsaures β-Naphthylamin (S. 1288) (ANS., *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **15**, 423, 425, 426; *C.* **1906** I, 753). — Salz der Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) $C_{10}H_9N + C_4H_6O_4$ (ANS., *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **15**, 423, 425; *C.* **1906** I, 753). — Salz der Citraconsäure (Bd. II, S. 768) $C_{10}H_9N + C_5H_6O_4$. Honiggelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 173—174° unter Wasserabspaltung (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* **9**, 285). — Salz der Citronensäure (Bd. III, S. 556) $C_{10}H_9N + C_6H_8O_7$. Warzen (aus Alkohol). F: 89°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwieriger in Benzol (HECHT, B. **19**, 2616). — Salz des Phenols (Bd. VI, S. 110) $C_{10}H_9N + C_6H_6O$. F: 83,5° (KREMANN, *M.* **27**, 105). — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols (Bd. VI, S. 265), β-Naphthylamin-pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (LIEBERMANN, SCHEIDING, *A.* **183**, 267); amorphes gelbes Pulver (VIGNON, ÉVIEUX, *Bl.* [4] **3**, 1028). F: 195° (Zers.) (LIE., SCHEI.); beginnt bei 180° sich zu zersetzen und schmilzt unter Schwärzung bei 198—199° (VIG., ÉV.). Leicht löslich in Alkohol (LIE., SCHEI.), löslich in Benzol von 20° zu 0,09% (VIG., ÉV.). — Salz der m-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) $C_{10}H_9N + C_7H_5O_4N$. Hellgelbe Nadeln. F: 119° (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 595). — Salz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 417) $C_{10}H_9N + C_7H_3O_8N_3$. F: 156° (LL., SU., *Soc.* **75**, 588). — Salz des inaktiven Zimtsäuredibromids (Bd. IX, S. 518) $C_{10}H_9N + C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 142° (HIRSCH, *B.* **27**, 887). — Salz der Benzoylameisensäure (Bd. X, S. 654) $C_{10}H_9N + C_8H_6O_3$. Krystallinisch. Erweicht gegen 115° und schmilzt gegen 140° unter Zersetzung (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 526). — Salz der Oxanilsäure (S. 281) $C_{10}H_9N + C_8H_7O_3N$. Krystalle. F: 151°; löslich in Alkohol und Wasser, weniger löslich in Toluol, unlöslich in Äther (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1237). — Salz der Phthalanilsäure (S. 311) $C_{10}H_9N + C_{14}H_{11}O_3N$. Krystalle. F: 170—173°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (KOMATSU, *C.* **1909** II, 983). — Salz der Tartranilsäure (S. 512) $C_{10}H_9N + C_{10}H_{11}O_5N$. Krystalle. F: 176—177°; leicht löslich in heißem Wasser (TI., BA., *Am. Soc.* **31**, 1240).

Verbindungen des β-Naphthylamins bezw. seiner Salze mit Metallsalzen.

$4C_{10}H_9N + CuCl_2$. Löslich in Alkohol (LACHOWICZ, *M.* **10**, 891). — $2C_{10}H_9N + CuSO_4$. Ziegelroter amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Säuren (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* **9**, 516). — $2C_{10}H_9N + AgNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt (LA., *M.* **10**, 888). — $3C_{10}H_9N + 2HgCl_2$. Gelbliche Säulen (aus Alkohol) (LA., *M.* **10**, 893). — $3C_{10}H_9N + 3HCl + TlCl_3$. Blättchen (aus verd. Salzsäure) (RENZ, B. **35**, 1114). — $2C_{10}H_9N + ZrCl_4$ (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 836). — $C_{10}H_9N + ThCl_4$ (MA., *Am. Soc.* **20**, 836). — $C_{10}H_9N + PbCl_4$ (MA., *Am. Soc.* **20**, 837). — $2C_{10}H_9N + Ni(SCN)_2$. Gelbgrüner krystallinischer Niederschlag. F: 261° (unscharf); unlöslich in Wasser und Alkohol (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 19). — $2C_{10}H_9N + PdCl_2$. Gelbes Pulver. Äußerst schwer löslich (GUTBIER, KRELL, JANSSEN, *Z. a. Ch.* **47**, 35). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PdCl_2$. Gelbrote Blättchen (aus verd. Salzsäure) (GUT., KRELL, JAN., *Z. a. Ch.* **47**, 27). — $2C_{10}H_9N + PdBr_2$. Gelber, äußerst schwer löslicher Niederschlag (GUT., KRELL, JAN., *Z. a. Ch.* **47**, 35). — $2C_{10}H_9N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrotbraune

Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (GUT., KRELL, JAN., *Z. a. Ch.* **47**, 28). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Löslich in kaltem Wasser (LIEBERMANN, SCHEIDING, *A.* **183**, 266). — $2C_{10}H_9N + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag; schmilzt gegen 120° (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 621).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus β-Naphthylamin.

Base $C_{22}H_{16}N_2$. *B.* In geringer Menge aus β-Naphthylamin durch Formaldehyd in salzsaurer alkoholischer Lösung, neben dem Dibenzoacridin vom Schmelzpunkt 216° (Syst. No. 3094), der Verbindung $C_{42}H_{28}N_2$ (s. bei diesem Dibenzoacridin) und polymerem Methylen-β-naphthylamin (S. 1280) (MORGAN, *Soc.* **73**, 541, 553). — Schwachgelbe Nadeln (aus Essigester oder Aceton). F: 186—187°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{22}H_{16}N_2 + HCl$. Weiße Nadeln. F: ca. 255°. — $C_{22}H_{16}N_2 + HNO_2$. Farblose Nadeln.

Base $C_{18}H_{13}N$. *B.* Wurde in geringer Menge beim Erhitzen von Anhydroformaldehyd-p-toluidin $CH_3 \cdot C_3H_4 \cdot N<^{CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)}_{CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)}>CH_2$ (Syst. No. 3796) mit β-Naphthylamin erhalten (MORGAN, *Soc.* **73**, 545; M., Privatmitteilung). — Blaßgelbe Krystalle. F: 178—179°.

Funktionelle Derivate des β-Naphthylamins.

Methyl-β-naphthylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt gleiche Gewichtsmengen β-Naphthylamin und CH_3I mit der doppelten Menge Methylalkohol 12 Stunden auf 100°, stellt aus der Rohbase die Nitrosoverbindung dar und reduziert diese mit $SnCl_2$ und Salzsäure (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2370 Anm.; v. P., HEINZE, *B.* **30**, 1785). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Methylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 14612; *Frdl.* **1**, 412). Man schüttelt eine Lösung von Benzolsulfonsäure-[β-naphthylamid] in n-Natronlauge mit der berechneten Menge Dimethylsulfat und verseift das hierbei entstandene Benzolsulfonsäure-[methyl-β-naphthylamid] in Eisessig mit konz. Salzsäure bei 150—160° unter Druck (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3141). Durch Behandeln der Natriumverbindung des β-Acetnaphthalids mit CH_3I und Verseifen des Reaktionsproduktes (PSCH., K.). — Öl. Kp_{12}: 165—170°; Kp_{763}: 308—310° (PSCH., K.); Kp_{715}: 296° (v. PE.; v. PE., H.). — Mit Phenylisocyanat entsteht N-Methyl-N'-phenyl-N-β-naphthyl-harnstoff (S. 1296) (PSCH., K.). Mit Glyoxal-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 761) entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3116) (PSCH., K.; HINSBERG, *B.* **41**, 1368). Verwendung für Azofarbstoffe: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 63477; *Frdl.* **3**, 553. Verwendung als Entwickler für Primulinfarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 66873; *Frdl.* **3**, 767. — $C_{11}H_{11}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 182—183° (korr.) (PSCH., K.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (korr.) (PSCH., K.).

$C_{10}H_6<^{CH}_{N(CH_3)}>C \cdot O \cdot SO_3Na$

Dimethyl-β-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einw. von käuflichem Trimethylamin auf β-Naphthol bei 200° (HANTZSCH, *B.* **13**, 2054). Durch 9-stdg. Erhitzen von salzsaurem β-Naphthylamin mit Methylalkohol auf 170—180° und Einw. von Ammoniak auf das Reaktionsprodukt bei 130—140° (PINNOW, *B.* **32**, 1405). Man erhitzt β-Naphthylamin mit CH_3I und Natronlauge im Einschmelzrohr auf 120° und kocht das gebildete Jodid $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot I$ mit amylalkoholischem Natron oder destilliert es mit Kali (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1306). Durch trockne Destillation von Trimethyl-β-naphthylammoniumhydroxyd (H.; REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 887). — Farblose Krystallmasse. F: 46° (H.; REY.), 46—47° (PI.). Kp: 304,5—305° (REY.), 305° (unkorr.) (H.); Kp_{20}: 160—162° (AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2414); Kp_{69}: 212,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1212). D_{40}^{40}: 1,0455, D_{70}^{70}: 1,0387 (PE., *Soc.* **69**, 1212). $n_\alpha^{53,2}$: 1,63291; $n_D^{53,2}$: 1,64432; $n_\gamma^{53,2}$: 1,71289 (PE., *Soc.* **66**, 1235). Zeigt im flüssigen Zustande eine schwachviolette Fluorescenz (REY.). Luminescenz unter dem Einfluß von Teslaströmen: KAUFFMANN, *B.* **34**, 693, 694. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1213. — Verhalten von Dimethyl-β-naphthylaminen gegen Wasserstoffsuperoxyd: AU., WOLFF. Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 864, 871. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol Dimethyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] (S. 1199) und Dimethyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] (S. 1201) (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1306). Beim Behandeln von Dimethyl-β-naphthylamin mit CH_3I und Methylalkohol entsteht das Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumjodid (H.). Läßt man Dimethyl-β-naphthylamin in Eisessig mit Formaldehyd und Essigsäureanhydrid stehen, so bildet sich Bis-[2-dimethylamino-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 1793) (MORGAN, *Soc.* **77**, 823). — $C_{12}H_{13}N + HCl$. Prismen (aus Essigester + etwas Alkohol). F: 159°; schwer löslich in Essigester, leicht in wenig Wasser, wird durch viel Wasser hydrolysiert (REY., *Bl.* [3] **27**, 887). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{12}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Blättchen (aus Essigester). F: 115°; leicht löslich in Alkohol, schwer

in Essigester, löslich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung (REY., *Bl.* [3] **27**, 888). $[\alpha]_D^{20}$: $+35^0$ (in einem Gemisch aus 9 Tln. Essigester und 1 Tl. Alkohol, p = 7—8), $+30^0$ (in Alkohol, p etwa 7) (REY., *Bl.* [3] **27**, 981). — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in siedendem Alkohol (H.).

Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Digerieren von Dimethyl-β-naphthylamin mit CH_3I und Methylalkohol (HANTZSCH, *B.* **13**, 2054) oder durch wiederholtes Behandeln von β-Naphthylamin mit CH_3I in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 886). — Die aus dem Jodid durch Silberoxyd abscheidbare Ammoniumbase ist eine stark alkalische, aber nicht sehr ätzende Flüssigkeit; erstarrt beim längeren Verweilen im Vakuum undeutlich krystallinisch (H.). — Zerfällt beim Kochen der wäßr. Lösung teilweise, bei der trocknen Destillation glatt in Dimethyl-β-naphthylamin und Methylalkohol (H.). — Chlorid $C_{13}H_{16}N \cdot Cl$. Äußerst löslich (MORGAN, *Soc.* **77**, 822). — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. Atlasglänzende dünne Blätter. F: 190° (Zers.) (REY.). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in der Hitze (H.; REY.). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Tafeln. F: 198° (MORGAN).

Äthyl-β-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von α-[β-Naphthylamino]-propionsäure (S. 1299) (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2312). Man kocht eine Lösung von 100 g β-Naphthylamin in 300 g Alkohol 12 Stunden mit 85 g C_2H_5Br (O. FISCHER, *B.* **26**, 193). — *Darst.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von β-Naphthylamin und C_2H_5I unter Zusatz von etwas Alkohol etwa 1/2 Stunde am Rückflußkühler, zuletzt im siedenden Wasserbade, setzt die Base durch einen mäßigen Überschuß von Natronlauge in Freiheit, nimmt sie unter Erwärmen in Benzol auf, wäscht die Benzolschicht dreimal mit heißem Wasser, konzentriert sie, zieht sie mit siedender 3%iger Salzsäure aus, entfärbt die salzsaure Lösung durch Tierkohle und zersetzt das aus angesäuertem Wasser umkrystallisierte Hydrochlorid durch wäßr. Kalilauge (REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 882). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{760}: 315—316° (BI., H.); Kp: 316—317° (unkorr.) (REY.); Kp_{716}: 305°; Kp_{25}: 191° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1297). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol Äthyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] (S. 1201) und Äthyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] (S. 1199) (BA., M.). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung von salzsaurem Äthyl-β-naphthylamin mit Formaldehyd entsteht neben der Verbindung $C_{23}H_{19}ON$ (s. u.) und Äthylamin das Bis-[2-äthylamino-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 1793); letzteres entsteht allein, wenn man Äthyl-β-naphthylamin in Eisessig mit Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt (MORGAN, *Soc.* **77**, 827). Verwendung für Azofarbstoffe: Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 63477; *Frdl.* **3**, 553. Verwendung als Entwickler für Primulinfarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 66873; *Frdl.* **3**, 767. — $C_{12}H_{13}N + HCl$. Blätter. F: 235° (HENRIQUES, *B.* **17**, 2669), 238° (REY.). Destilliert fast unzersetzt; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (HEN.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{12}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Weiße Krystalle (aus Essigester). F: 117°; löslich in Wasser unter Hydrolyse (REY., *Bl.* [3] **27**, 883).

Verbindung von Äthyl-β-naphthylamin mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{18}H_{16}O_6N_4 = C_{12}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* **83**, 1339). — Schwarze Prismen. F: 106°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Essigsäureanhydrid acetyliert unter Bildung einer Additionsverbindung von symm. Trinitrobenzol + Acetyl-äthyl-β-naphthylamin (S. 1285).

Verbindung $C_{23}H_{19}ON$. *B.* Neben Bis-[2-äthylamino-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 1793) und Äthylamin beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Äthyl-β-naphthylaminhydrochlorid und Formaldehyd (MORGAN, *Soc.* **77**, 828). — Prismen (aus Alkohol). F: 157° bis 158°. Enthält 1 Mol. Alkohol, das bei 90—100° entweicht. Sehr leicht löslich in Chloroform und Essigester.

Methyl-äthyl-β-naphthylamin $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Äthyl-β-naphthylamin und CH_3I unter Zusatz einer kleinen Menge Methylalkohol 15 Minuten im Druckrohr auf 100°, setzt das Basengemisch durch Natronlauge in Freiheit, nimmt es bei 80° in Benzol auf und trennt das unverändert gebliebene Äthyl-β-naphthylamin von Methyl-äthyl-β-naphthylamin dadurch, daß man die etwas konz. Benzollösung der beiden Verbindungen etwa 1 Stde. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 90—100° erhitzt und die Masse sodann in verd. Salzsäure gießt; man erhält auf diese Weise eine Benzollösung von Acetyl-äthyl-β-naphthylamin und eine wäßr. Lösung von Methyl-äthyl-β-naphthylamin-hydrochlorid (REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 970). — Schwachgelbliche Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen bräunt und dann ziemlich intensiv violett fluoresciert. — $C_{13}H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus einem Gemisch von etwa 6 Tln. Essigester und 1 Tl. Alkohol). F: 152—153° (REY., *Bl.* [3] **27**, 972). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{13}H_{15}N + C_{10}H_{16}O_4S$. F: 96°. $[\alpha]_D^{20}$: $+32^0$ (in einem Gemisch aus 9 Tln. Essigester und 1 Tl. Alkohol; p = 7—8), $+28^0$ (in Alkohol; p etwa 7) (REY., *Bl.* [3] **27**, 972, 981).

Dimethyl-äthyl-β-naphthyl-ammoniumjodid $C_{14}H_{18}NI = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot I$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Methyl-äthyl-β-naphthylamin (S. 1274); bleibt, nachdem das Basengemisch durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und bei 80° in Benzol aufgenommen ist, in der wäßr. Schicht zurück und scheidet sich aus dieser beim Erkalten ab (Reychler, *Bl.* [3] **27**, 971). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 152° (unter Aufblähen). Schwer löslich in kaltem Wasser, schmilzt unter siedendem Wasser; sehr wenig löslich in Benzol und Essigester, leicht in Alkohol.

Diäthyl-β-naphthylamin $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 39 g β-Naphthylamin, 22 g Ätznatron, 22 ccm Wasser und 85 g Äthyljodid 7—8 Stdn. im Druckrohr auf 120° (Morgan, *Soc.* **77**, 823). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Äthyl-β-naphthylamin und C_2H_5I im Druckrohr auf 100° (Reychler, *Bl.* [3] **27**, 884). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp: 318—319° (Rey.), Kp_{717}: 316° (korr.) (Bamberger, Williamson, *B.* **22**, 1761). Zeigt in der genügend verdünnten ätherischen oder benzolischen Lösung eine schwachviolette Fluorescenz (Rey.). — Liefert mit Natrium und Amylalkohol Diäthyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin] (S. 1199) und sehr wenig Diäthyl-[ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] (Ba., Wi.). Zerfällt beim Glühen mit Kalk unter Bildung von β-Naphthylamin (Ba., Wi.). Durch kurzes Erwärmen einer Lösung von Diäthyl-β-naphthylamin in Eisessig mit Essigsäureanhydrid und 35%iger Formaldehydlösung entsteht Bis-[2-diäthylamino-naphthyl-(1)]-methan (Syst. No. 1793) (M.). — $C_{14}H_{17}N + HCl$. Täfelchen (aus Äther) oder Nädelchen (aus Wasser). F: 175° (Ba., Wi.), 177—178° (Rey.). Äußerst löslich in Wasser (Ba., Wi.). — $C_{14}H_{17}N + HI$. Prismen. F: 152—153° (Rey.). — Salz der 2.4.6-Trinitrobenzoesäure $C_{14}H_{17}N + C_7H_3O_8N_3$. Zersetzt sich bei 125—132°; löslich in heißem Wasser und in Alkohol; geht beim Erhitzen in alkoh. Lösung unter CO_2-Verlust über in die Additionsverbindung des Diäthyl-β-naphthylamins mit Trinitrobenzol (Sudborough, Roberts, *Soc.* **85**, 238). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{14}H_{17}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Amorph (Reychler, *Bl.* [3] **27**, 884). $[\alpha]_D^{18}$: +27° (in einem Gemisch von 9 Tln. Essigester und 1 Tl. Alkohol, p = 7—8), +26,5° (in Alkohol; p etwa 7) (Rey., *Bl.* [3] **27**, 981). — Chloroplatinat $2C_{14}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. F: 95°; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (Ba., Wi.).

Verbindung von Diäthyl-β-naphthylamin mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{20}H_{20}O_6N_4 = C_{14}H_{17}N + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) und Diäthyl-β-naphthylamin in Benzol (Hibbert, Sudborough, *Soc.* **83**, 1339). Aus dem Diäthyl-β-naphthylaminsalz der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure durch Erhitzen in alkoh. Lösung (Sudborough, Roberts, *Soc.* **85**, 238). Schwarze Prismen (aus Eisessig). F: 116° (Hi., Su.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; liefert mit methylalkoholischer Kalilauge bei 0° die Verbindung $C_6H_3(NO_2)_3 + CH_3 \cdot OK + \frac{1}{2}H_2O$ (Bd. V, S. 272) (Hi., Su.). — Verbindung mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol $C_{20}H_{19}O_4N_3Cl_2 = C_{14}H_{17}N + C_6H_2O_4N_2Cl_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitrobenzol (Bd. V, S. 265) und Diäthyl-β-naphthylamin in Äther (Sudborough, Picton, *Soc.* **89**, 590). Fast schwarze Krystalle. F: 30°. Unlöslich in kaltem Alkohol. — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{20}H_{19}O_6N_4Cl = C_{14}H_{17}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. *B.* Aus Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) und Diäthyl-β-naphthylamin (S., P., *Soc.* **89**, 589). Purpurne Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. Leicht löslich in Benzol. Wird durch verd. Salzsäure unter Bildung von Pikrylchlorid zersetzt. — Verbindung mit 2.4-Dichlor-1.3.5-trinitro-benzol $C_{20}H_{18}O_6N_4Cl_2 = C_{14}H_{17}N + C_6HO_6N_3Cl_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-1.3.5-trinitro-benzol (Bd. V, S. 275) und Diäthyl-β-naphthylamin (S., P., *Soc.* **89**, 591). Blauschwarze Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Benzol und Äther, unlöslich in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol.

Triäthyl-β-naphthyl-ammoniumjodid $C_{16}H_{22}NI = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot I$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Diäthyl-β-naphthylamin mit einem geringen Überschuß von C_2H_5I und etwas Alkohol im Druckrohr auf 100° (Reychler, *Bl.* [3] **27**, 885). — Rechtwinklige Blättchen (aus stark verd. Alkohol). Schmilzt bei 174° unter schwachem Aufblähen. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in siedendem Benzol und Essigester.

Propyl-β-naphthylamin $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation der α-[β-Naphthylamino]-buttersäure (Bischoff, Mintz, *B.* **25**, 2325). — Öl. Kp_{761}: 322—324°.

Phenyl-β-naphthylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthol mit salzsaurem Anilin (Graebe, *B.* **13**, 1850; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 411). Durch Erhitzen von β-Naphthol mit Anilin im Druckgefäß auf 200—210° (B. A. S. F.) oder unter Zusatz von Chlorzinkammoniak auf 180—200° (Merz, Weith, *B.* **13**, 1300). Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol.-Gew. β-Naphthol, 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. $CaCl_2$ 9 Stdn. auf 280° (Friedländer, *B.* **16**, 2077). In geringer Menge aus β-Naphthol mit Anilin und Disulfit, in guter Ausbeute aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Anilin und Disulfit (Bucherer, Stohmann, *C.* **1904 I**, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 446). Neben Naphthalin bei 9-stdg. Erhitzen von 16 g α-Brom-naphthalin (Bd. V, S. 547) mit 32 g Anilin und 80 g Natronkalk

auf 350—360° unter Umlagerung von α-Naphthyl in β-Naphthyl (KYM, *J. pr.* [2] **51**, 326). — Nadeln (aus Methylalkohol). Rhombisch (LEHMANN, *Z. Kr.* **6**, 588; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 384). F: 107,5—108° (M., W.), 108° (FR.). Kp: 395—395,5° (CRAFTS, *A.* **202**, 5). Sehr mäßig löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht in der Hitze; die Lösungen besitzen blaue Fluorescenz (STREIFF, *A.* **209**, 156). Molekulare Verbrennungswärme: 2007,6 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 775; *A. ch.* [8] **10**, 418). — Beim Durchleiten von Phenyl-β-naphthylamin durch eine glühende Röhre bildet sich das Benzocarbazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3090) (GRAEBE, KNECHT, *A.* **202**, 16). Phenyl-β-naphthylamin liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig Phthalsäure (STR.). Liefert mit Brom in Eisessig ein Di- und ein Tetrabromderivat, mit Salpetersäure (D: 1,32) ein Mono- und Dinitroderivat (s. u.); wird von konz. Schwefelsäure bei Wasserbadwärme in eine Trisulfonsäure (s. u.) übergeführt (STR.). Bei der Einw. von Amylnitrit auf die benzolische Lösung entsteht N-Nitroso-phenyl-β-naphthylamin (STR.). Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 240° in β-Naphthol und Anilin (FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2089; vgl. STR.). Gibt in alkoh. Lösung mit Formaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure eine Verbindung $C_{33}H_{26}N_2$ (s. u.) (BUCHERER, SEYDE, *B.* **40**, 863). Wird durch Erhitzen mit Benzotrichlorid (Bd. V, S. 300) in Gegenwart von $ZnCl_2$ in einen grünen Farbstoff übergeführt (MELDOLA, *Soc.* **41**, 196). Beim Erhitzen mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin (S. 683) entsteht das Dimethylamino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat (Formel I) (Neutralblau, Syst. No. 3722) (WITT, *B.* **21**, 723; vgl. D. R. P. 19224; *Frdl.* **1**, 278; *Schultz, Tab.* No. 676). Mit 4-Nitroso-diphenylamin und alkoh. Salzsäure entsteht Phenylisorosindulin (Formel II) (Syst. No. 3722) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2754). Mit 4-Nitroso-phenol (Bd. VII, S. 622) und alkoh. Salzsäure entsteht Isorosindon (Formel III) (Syst. No. 3516) (O. FI., H.). Analog bilden auch andere p-Nitrosoaniline oder p-Nitrosophenole in Gegenwart von Säuren oder $ZnCl_2$ Isorosinduline bezw. Isorosindone; die Reaktion gelingt indessen nicht bei solchen Nitrosoanilinen und Nitrosophenolen, welche im Benzolkern zwei Alkyle enthalten (O. FI., *B.* **34**, 940). — $C_{16}H_{13}N + HCl$. Krystallpulver; wird durch Wasser zerlegt (M., W.). — Pikrat $C_{16}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Bräunliche Nadeln. Leicht löslich in Chloroform; zersetzt sich leicht an feuchter Luft (STR.).

x.x-Dibrom-[phenyl-β-naphthylamin] $C_{16}H_{11}NBr_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Phenyl-β-naphthylamin (STREIFF, *A.* **209**, 158). — Nadeln (aus Benzol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in kaltem Eisessig.

x.x.x.x-Tetrabrom-[phenyl-β-naphthylamin] $C_{16}H_9NBr_4$. *B.* Beim Bromieren von Phenyl-β-naphthylamin (STREIFF, *A.* **209**, 159). Beim Eintragen von Brom in eine warme eisessigsaure Lösung von Benzolazo-phenylnaphthylamin (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 1170). — Nadeln (aus CS_2). F: 202—203° (Z., L.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in CS_2, $CHCl_3$ und Anilin.

x-Nitro-[phenyl-β-naphthylamin] $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_{16}H_{12}N(NO_2)$. *B.* Entsteht neben dem Dinitroderivat beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenyl-β-naphthylamin mit Salpetersäure von 36° Bé; es scheidet sich nur das Dinitroderivat aus (STREIFF, *A.* **209**, 159). — Gelbe krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). F: 85°.

x.x-Dinitro-[phenyl-β-naphthylamin] $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_{16}H_{11}N(NO_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rötlichbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 192—195° (STREIFF, *A.* **209**, 159).

[Phenyl-β-naphthylamin]-trisulfonsäure-(x.x.x) $C_{16}H_{13}O_9NS_3 = C_{16}H_{10}N(SO_3H)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phenyl-β-naphthylamin mit 6 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° (STREIFF, *A.* **209**, 160). — Krystallinisch. Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 632. — $Ba_3(C_{16}H_{10}O_9NS_3)_2$. Undeutliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser (STR.).

Verbindung $C_{33}H_{26}N_2$, vielleicht Bis-[2-anilino-naphthyl-(1)]-methan $(C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6)_2CH_2$ oder Bis-[β-naphthylamino-phenyl]-methan $(C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CH_2$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthylamin in Alkohol durch Formaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure (BUCHERER, SEYDE, *B.* **40**, 863). — F: 80°. Schwer löslich in Alkohol, Ligroin, leicht in Aceton und Benzol.

[2.4-Dinitro-phenyl]-β-naphthylamin $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und β-Naphthylamin im Druckrohr bei 150—160° (HEIM, *B.* **21**, 589). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von β-Naphthylamin mit 4-Brom-1.3-dinitro-benzol

(H.) oder mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat (ERNST, *B.* **23**, 3429). — Zinnoberrote Säulen. F: 169,5° (H.), 179° (E.). Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heißem Äther und Benzol, leicht in heißem Eisessig und Aceton (H.). — Wird von Schwefelammonium zu N^1-β-Naphthyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) (Syst. No. 1755) reduziert (H.). Gibt beim Chlorieren mit $NaClO_3$ und HCl N-[2.4-Dinitro-phenyl]-1(?)-chlor-naphthylamin-(2) (S. 1309) und eine zwischen 166° und 172° unter HCl-Entwicklung schmelzende Verbindung (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 3270).

[4-Chlor-2.6-dinitro-phenyl]-β-naphthylamin $C_{16}H_{10}O_4N_3Cl = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 100) in Toluollösung mit β-Naphthylamin (F. ULLMANN, D. R. P. 194951; *C.* **1908** I, 1115). — Granatrote Nadeln. F: 201°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. Die Lösung in alkoh. Natronlauge ist grün, beim Erwärmen braun.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-β-naphthylamin, Pikryl-β-naphthylamin $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Durch Erwärmen von N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin (S. 770) und β-Naphthylamin in Alkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 107). Aus Pikrylchlorid und β-Naphthylamin in Alkohol bei gelinder Wärme (B., M.). — Korallenrote Prismen oder orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 233—233,5° (B., M.), 231,5° (SUDBOROUGH, PICTON, *Soc.* **89**, 594). Ziemlich schwer löslich (B., M.). — Gibt mit Anilin ein unbeständiges Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 174° (S., P.). — $KC_{16}H_9O_6N_4$. Schwarze metallglänzende Krystalle (S., P.).

Methyl-phenyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Methylierung des Phenyl-β-naphthylamins (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 96402; *C.* **1898** II, 240). — Durchsichtige Krystalle. F: 52—53°. Löslich in Alkohol. — Zur Verwendung in der Farbstoffabrikation vgl. *Schultz, Tab.* No. 561.

Äthyl-phenyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. Blättchen. F: 55° bis 56° (Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 96402; *C.* **1898** II, 240), 58° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 112116; *C.* **1900** II, 652). — Zur Verwendung in der Farbstoffabrikation vgl. *Schultz, Tab.* No. 561.

o-Tolyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol.-Gew. β-Naphthol, 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. $CaCl_2$ (FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2082). Durch Erhitzen von 14 g β-Naphthol mit 13 g salzsaurem o-Toluidin auf 240° (ULLMANN, LA TORRE, *B.* **37**, 2926). Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333), o-Toluidin und Disulfit (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 270). — Büschelige Säulchen (aus Ligroin). F: 105° (B., S.), 95—96° (F.). Kp: 400—405° (U., LA T.). Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Äther, Chloroform, Alkohol, Ligroin (B., S.; F.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 4 Tln. konz. Salzsäure auf 240° in β-Naphthol und o-Toluidin (F.). Liefert durch Erhitzen mit Schwefel auf 220° sowie mit Bleioxyd das Benzoacridin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3091) (U., LA T.). — $C_{17}H_{15}N+HCl$. Krystalle. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz (B., S.). — **Pikrat** $C_{17}H_{15}N+C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln (aus Äther). F: 110° (F.).

m-Tolyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333), m-Toluidin und Disulfit auf dem Wasserbad (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 269). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 67—68°. Leicht löslich in heißem Alkohol mit blauer Fluorescenz, weniger in kaltem; leicht löslich in Benzol, Aceton, Ligroin, Äther.

p-Tolyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol mit p-Toluidin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 14612; *Frdl.* **1**, 413) unter Zusatz von Chlorcalcium auf 260—280° (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2344; FRIEDLÄNDER, *B.* **18**, 2078). Entsteht neben Naphthalin bei 9-stdg. Erhitzen von 6 g α-Brom-naphthalin mit 13,5 g p-Toluidin und 40 g Natronkalk auf 350—360° unter Umlagerung von α-Naphthyl in β-Naphthyl; analog verläuft die Bildung aus α-Chlor-naphthalin und stark überschüssigem p-Toluidin bei 350—360° (KYM, *J. pr.* [2] **51**, 328, 332). Neben Naphthalin und α-Naphthol beim 9-stdg. Erhitzen derselben Mengen α-Brom-naphthalin, p-Toluidin und Natronkalk auf 250—260° (KYM). Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333), p-Toluidin und Disulfit auf dem Wasserbade (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 268). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 102—103° (M., W.; F.; B., S.). Destilliert fast unzersetzt (M., W.; F.). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Äther, Benzol (M., W.; F.). Die Lösungen fluorescieren blau (F.; B., S.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 240° in β-Naphthol und p-Toluidin (F., *B.* **18**, 2088). Beim Kochen von p-Tolyl-β-naphthylamin mit $FeCl_3$ in Eisessiglösung entsteht 2.2′-Di-p-toluidino-dinaphthyl-(1.1′) (Syst. No. 1793) (WITT, *B.* **21**, 726). Dasselbe Produkt entsteht auch, wenn man p-Tolyl-β-naphthylamin in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt (BUCHERER, SEYDE, *B.* **40**, 861). Gibt in alkoh. Lösung mit

Formaldehyd in Gegenwart von HCl das Methyl-benzoacridindihydrid der Formel I (Syst. No. 3090) (B., S., *B.* **40**, 861). Erhitzt man p-Tolyl-β-naphthylamin mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in Eisessig, so entsteht neben geringen Mengen von 2.2′-Di-p-toluidino-dinaphthyl-(1.1′) das Dimethylamino-p-tolyl-naphthophenazoniumchlorid der Formel II (WITT, *B.* **21**, 723). Verwendung von p-Tolyl-β-naphthylamin zur Herstellung eines blauschwarzen Azofarbstoffs: Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 38425; *Frdl.* **1**, 418.

x.x.x.x-Tetrabrom-[p-tolyl-β-naphthylamin] $C_{17}H_{11}NBr_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Tolyl-β-naphthylamin in CS_2 mit überschüssigem *Brom* (FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2080). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Methyl-p-tolyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylieren von p-Tolyl-β-naphthylamin (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 112116; *C.* **1900 II**, 652). — Tafeln (aus Alkohol). F: 75°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in heißem Alkohol.

Benzyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzal-$\beta$-naphthylamin (S. 1281) mit absol. Alkohol und Natriumamalgam (KOHLER, *A.* **241**, 360). — Prismen (aus Äther). F: 68°; löslich in *B*enzol und Ligroin (KOH.). — *B*ei vorsichtigem Behandeln mit Isoamylnitrit + alkoh. Salzsäure entsteht Phenyl-naphthimidazol $C_{10}H_6 <^{NH}_{N}> C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3490) (KOLL, *A.* **263**, 314). — Verwendung als Entwickler für Primulinfarbstoffe: BAYER & Co., D.R.P. 66873; *Frdl.* **3**, 767.

[2-Nitro-benzyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin, gelöst in möglichst wenig Alkohol (BUSCH, BRAND, *J. pr.* [2] **52**, 410; DARIER, MANNASSEWITCH, *Bl.* [3] **27**, 1058). — Rote Blättchen (aus Alkohol und Eisessig). F: 162° (BU., BR.; D., M.). Löslich in Benzol, CS_2 (D., M.) und Chloroform, schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (BU., BR.). Bildet mit konzentrierten starken Säuren Salze, die durch Wasser sofort wieder gespalten werden (D., M.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei nicht viel oberhalb 10° [2-Amino-benzyl]-β-naphthylamin (Syst. No. 1778) (BU., BR.). — $C_{17}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol (BU., BR.).

[3-Nitro-benzyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2,5 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzylchlorid in Gegenwart von Alkohol am Rückflußkühler (DARIER, MANNASSEWITCH, *Bl.* [3] **27**, 1060). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 80°.

[4-Nitro-benzyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2,5 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid in Gegenwart von Alkohol auf dem Wasserbade (DARIER, MANNASSEWITCH, *Bl.* [3] **27**, 1062). — Rote Würfel (aus konzentrierter alkoholischer Lösung) oder gelbe Blättchen, die bei 100—110° rot werden (aus verdünnter alkoholischer Lösung). F: 121,5°. Löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bildet mit konz. Schwefelsäure und Salzsäure Salze, die durch Wasser sofort wieder zerlegt werden.

Dibenzyl-β-naphthylamin $C_{24}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthylamin und Benzylchlorid mit Natronlauge auf 100° (MORGAN, *Soc.* **77**, 825). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 137—138°.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-β-naphthylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2), asymm. m-Xylidin und Disulfit (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 272). — Durchsichtige Säulen (aus Ligroin). F: 40°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Täfelchen. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

$\alpha.\beta$-Dinaphthylamin $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges aus 1 Tl. α-Naphthylamin, 1 Tl. β-Naphthol und 2 Tln. $CaCl_2$ auf 260° (BENZ, *B.* **16**, 17; Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 14612; *Frdl.* **1**, 413). — Prismen. F: 110—111°. Reichlich löslich in warmem Benzol, Äther und Alkohol, spärlich in Petroläther. — Pikrat $C_{20}H_{15}N + 2C_6H_3O_7N_3$. Braunschwarze Nadeln (aus Äther). F: 172—173°.

$\beta.\beta$-Dinaphthylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von β-Naphthol mit trocknem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (MERZ, WEITH, *B.* **13**, 1300) oder besser

im geschlossenen Gefäß auf 280° (BENZ, *B.* **16**, 15). Beim Erhitzen von β-Naphthylamin oder von β-Naphthol mit wasserfreiem Chlorcalciumammoniak auf 260—280° (M., W., *B.* **14**, 2344). Beim Erhitzen von 1 Tl. β-Naphthol mit 10 Tln. Phospham $(PN_2H)_x$ auf 400° unter Druck (VIDAL, D.R.P. 64346; *Frdl.* **3**, 13). Bei 18-stdg. Erhitzen von 10 Tln. β-Naphthol mit 3 Tln. Natriumacetat und 2 Tln. Salmiak auf 270° wird viel Dinaphthylamin gebildet, infolge der Umsetzung zwischen zunächst gebildetem Acetnaphthalid und β-Naphthol (CALM, *B.* **15**, 613). Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit β-Naphthol und $CaCl_2$ auf 270—280° (B., *B.* **16**, 17). Entsteht auch neben β-Acetnaphthalid bei 12-stdg. Kochen von β-Naphthylamin mit Eisessig (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 43). Beim Erhitzen von β-Naphthylamin im Salzsäurestrom auf 170—190° (KLOPSCH, *B.* **18**, 1586). Aus β-Naphthylamin durch Behandeln mit Natriumdisulfit bei 100° in alkoh. Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 114974; *C.* **1900** II, 1093). — Silberglänzende Blättchen (aus Benzol). F: 170,5° (M., W., *B.* **13**, 1301). Kp: 471° (korr.) (RIS, *B.* **20**, 2619). Wenig löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in kochendem Eisessig und Benzol (M., W., *B.* **13**, 1301). 1 Tl. löst sich bei 14,5° in 93,2 Tln. Benzol (KYM, *B.* **23**, 1541). Die Lösungen fluorescieren blau (M., W., *B.* **13**, 1301). Leuchtet stark, wenn es mit heißer alkoholischer Kalilauge + Bromwasser behandelt wird (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 91). — Bei der Bromierung bilden sich je nach den Bedingungen ein Tetrabrom- und ein Octabromderivat (s. u.); bei der Nitrierung entstehen ein Di-, Tetra- und Hexanitroderivat (s. u.) (RIS, *B.* **20**, 2621). Wird von konz. Salzsäure bei 150° nicht angegriffen; erst bei 240° erfolgt völlige Spaltung in β-Naphthol und β-Naphthylamin (RIS, *B.* **19**, 2016). Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 370° wird viel β-Naphthylamin gebildet (RIS, *B.* **19**, 2017). Liefert mit SCl_2 zwei isomere Thiodinaphthylamine $S(C_{10}H_6)_2NH$ (Syst. No. 4204), mit S_2Cl_2 zwei isomere Dithiodinaphthylamine $S_2(C_{10}H_6)_2NH$ (s. u. und S. 1280) und wenig Thiodinaphthylamin (KYM, *B.* **21**, 2807). β.β-Dinaphthylamin liefert durch Sulfurierung Disulfonsäuren, aus denen durch Erhitzen mit Mineralsäuren ein Gemisch von β-Naphthylaminsulfonsäuren und β-Naphtholsulfonsäuren entsteht (KERN, SANDOZ, D.R.P. 64859; *Frdl.* **3**, 445). Bei der Einw. auf Chinondichlordiimid (Bd. VII, S. 621) in Eisessig entsteht Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-amin (S. 1309) neben geringen Mengen eines safraninähnlich färbenden Farbstoffs (SCHAPOSCHNIKOW, GOLEW, *C.* **1905** II, 330). — $C_{20}H_{15}N + HCl$. Krystallpulver (M., W., *B.* **13**, 1301). — Pikrat $C_{20}H_{15}N + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 164—165° (BENZ, *B.* **18**, 20).

x.x.x.x-Tetrabrom-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_{11}NBr_4$. *B.* Beim Vermischen einer abgekühlten eisessigsauren Lösung von β.β-Dinaphthylamin mit 4 Mol.-Gew. Brom (RIS, *B.* **20**, 2621). — Nadeln (aus Benzol). F: 245—246°. Fast unlöslich in Äther und Petroläther, wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Oktabrom-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_7NBr_8$. *B.* Aus β.β-Dinaphthylamin und Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ (RIS, *B.* **20**, 2621). — Nädelchen (aus Cumol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Äther und Petroläther, wenig löslich in kochendem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in kochendem Nitrobenzol.

x.x-Dinitro-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_{13}O_4N_3 = C_{20}H_{13}N(NO_2)_2$. *B.* Durch Eintragen von 1 Tl. β.β-Dinaphthylamin in 1 Tl. mit Eisessig verdünnte, kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure (RIS, WEBER, *B.* **17**, 197; RIS, *B.* **20**, 2623). — Gelbrote Nadeln oder feine Prismen (aus Cumol). F: 224—225°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht in kochendem Cumol.

x.x.x.x-Tetranitro-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_{11}O_8N_5 = C_{20}H_{11}N(NO_2)_4$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. β.β-Dinaphthylamin in 3 Tle. mit Eisessig verdünnte, nicht gekühlte, rauchende Salpetersäure (RIS, WEBER, *B.* **17**, 198; RIS, *B.* **20**, 2624). — Gelbe Krystallkörner (aus siedendem Nitrobenzol). F: 285—286°. Sehr schwer löslich in Benzol, Cumol, Alkohol und Äther, leicht in siedendem Nitrobenzol.

Hexanitro-β.β-dinaphthylamin(?) $C_{20}H_9O_{12}N_7 = C_{20}H_9N(NO_2)_6$(?). *B.* Beim Erwärmen von x.x.x.x-Tetranitro-β.β-dinaphthylamin mit überschüssiger rauchender Salpetersäure (RIS, *B.* **20**, 2624). — Flocken. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, unlöslich in Äther, Cumol und Nitrobenzol. — $KC_{20}H_8O_{12}N_7$ (bei 120°). Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt. — $Ba(C_{20}H_8O_{12}N_7)_2$ (bei 120°). Brauner flockiger Niederschlag.

Dithiodinaphthylamin vom Schmelzpunkt 205° $C_{20}H_{13}NS_2 = S_2{<}{C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6}{>}NH$. *B.* Bildet sich neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 220° (S. 1280) aus β.β-Dinaphthylamin und S_2Cl_2 in Benzol; man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Benzol, leitet etwas Ammoniak ein, kocht bis Lösung erfolgt ist, und verdunstet die Lösung; die ausgeschiedenen Krystalle trennt man durch Benzol, in welchem sich das bei 220° schmelzende Isomere leichter löst (KYM, *B.* **21**, 2808). — Messinggelbe glänzende Blättchen (aus CS_2). F: 205°. Nur spurweise löslich (selbst bei Siedehitze) in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, etwas leichter in CS_2. — Liefert beim Kochen mit Petroleum oder Anilin Thiodinaphthylamin (F: 236°) (Syst. No. 4204). Mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylthiodinaphthylamin (Syst. No. 4204).

Dithiodinaphthylamin vom Schmelzpunkt 220° $C_{20}H_{13}NS_2 = S_2<\substack{C_{10}H_6\\C_{10}H_6}>NH$. *B.* s. S. 1279 beim Isomeren vom Schmelzpunkt 205°. — Rotgelbe Stäbchen (aus CS_2). F: 220°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig; in CS_2 und Benzol etwas leichter löslich als das Isomere. — Liefert beim Kochen mit Anilin Thiodinaphthylamin (F: 236°) (Syst. No. 4204) (KYM, *B.* **21**, 2808).

Methyl-di-β-naphthyl-amin $C_{21}H_{17}N = (C_{10}H_7)_2N \cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Dinaphthylamin und CH_3I bei 150° (RIS, *B.* **20**, 2619). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140° (R.), 123—124° (KYM, *B.* **23**, 2460). Destilliert unzersetzt. Unlöslich in verd. Säuren und in Petroläther, wenig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther, ziemlich leicht in den heißen Flüssigkeiten (R.). Die alkoh. Lösung fluoresciert blauviolett (R.). — Schwefel erzeugt bei 240° Methylthiodinaphthylamin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4204); S_2Cl_2 oder SCl_2 wirken in der Kälte ebenso (K.).

S
N
CH_3

Äthyl-di-β-naphthyl-amin $C_{22}H_{19}N = (C_{10}H_7)_2N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Dinaphthylamin und C_2H_5I (RIS, *B.* **20**, 2619). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231°.

[β-Oxy-äthyl]-β-naphthylamin, β-[β-Naphthylamino]-äthylalkohol $C_{12}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von β-Naphthyl-carbamidsäure-[β-chloräthyl]-ester (S. 1292) mit höchst konz. Kalilauge (OTTO, *J. pr.* [2] **44**, 19). — Blättchen (aus Äther). F: 51°. Äußerst löslich in Alkohol und Äther. — $C_{12}H_{13}ON + HCl$. Blättchen.

Verbindung aus β-Naphthylamin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_{11}H_{11}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus β-Naphthylamin und Formaldehyddisulfitlösung bei 50° (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2809). — Das Natriumsalz kann ohne Zersetzung mit Wasser auf 90° erwärmt werden, zersetzt sich aber beim Kochen (B., SCH.). Gibt mit Cyankalium in wäßr. Lösung β-Naphthylaminoessigsäurenitril (S. 1298) (BUCHERER, D. R. P. 157840; *C.* **1905** I, 316). — $NaC_{11}H_{10}O_3NS$ „Methyl-β-naphthylamin-ω-sulfonsaures Natrium". In 30%igem Alkohol löslich (B., SCH.).

Methylen-di-β-naphthylamin, Bis-[β-naphthylamino]-methan $C_{21}H_{18}N_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 28,6 g β-Naphthylamin mit 7,14 g 41%iger Formaldehydlösung in Aceton (MOEHLAU, HAASE, *B.* **35**, 4168). — Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; die äther. Lösung fluoresciert dunkelblau. Leicht löslich in verd. Säuren, die Lösungen der Salze fluorescieren himmelblau.

Methylen-β-naphthylamin $C_{11}H_9N = C_{10}H_7 \cdot N{:}CH_2$. *B.* Durch Vermischen von 7,14 g 41%iger Formaldehydlösung in 14 g Eisessig mit einer Lösung von 14,3 g β-Naphthylamin in 215 g Eisessig, Eingießen der nach 2 Minuten dunkelorangerot gewordenen Flüssigkeit in 1%ige Kochsalzlösung und $^1/_2$-stdg. Durchrühren des Gemisches (MOEHLAU, HAASE, *B.* **35**, 4167). — Flocken. F: 62—64°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Pyridin, schwerer in Alkohol, Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. Polymerisiert sich in kaltem Aceton und Pyridin, sowie in heißem Wasser oder Alkohol.

Base $C_{22}H_{18}N_2$ aus β-Naphthylamin und Formaldehyd s. bei β-Naphthylamin (S. 1273).

Polymeres Methylen-β-naphthylamin $[C_{11}H_9N]_x = [C_{10}H_7 \cdot N{:}CH_2]_x$. *B.* Aus Methylal, β-Naphthylamin und HCl (REED, *J. pr.* [2] **35**, 317). Durch Erwärmen der monomolekularen Verbindung mit Alkohol (MOEHLAU, HAASE, *B.* **35**, 4168). — *Darst.* Man trägt allmählich 60 g Formaldehydlösung (von 40%) in eine auf 3° abgekühlte Lösung von 72 g β-Naphthylamin in 250 g Eisessig ein, läßt 1 Stde. stehen und gießt dann vom Bodensatz ab. Die Lösung scheidet bald Krystalle ab. Eine weitere Menge der Krystalle erhält man durch Kochen des essigsauren Filtrates mit Alkohol (MORGAN, *Soc.* **73**, 550; MORGAN, Privatmitteilung). — Gekreuzte Prismen (aus Essigester), Blättchen oder Nädelchen (aus Benzol + Petroläther). F: 202—203° (MOR., *Soc.* **73**, 551), 203° (MOE., H.). Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol, Essigsäure und Essigester (MOR., *Soc.* **73**, 552), ebenso in Aceton und Chloroform (R.; MOE., H.). — Depolymerisiert sich beim Schmelzen (MOE., H.). Wird weder mit Zinkstaub und Essigsäure (MOR., *Soc.* **73**, 552), noch von Natrium und Amylalkohol (MOR., *Soc.* **77**, 816) reduziert. Wird von verd. Mineralsäuren nicht hydrolysiert (MOR., *Soc.* **77**, 816); konzentrierte Salzsäure spaltet bei 180° Ammoniak ab (MOR., *Soc.* **73**, 552). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° entsteht Dibenzoacridin (F: 216°) (Syst. No. 3094) (MOR., *Soc.* **73**, 552). Blausäure wird nicht addiert (MOR., *Soc.* **77**, 816). Liefert ein in Nadeln krystallisierendes Jodäthylat (R.). — Pikrat. Kurze, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aceton (R.).

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-β-naphthylamin, Chloral-β-naphthylamin $C_{12}H_{10}ONCl_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus β-Naphthylamin in Chloroform und Chloral in Ligroin (RÜGHEIMER, *B.* **39**, 1663). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101°. Leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin. Kann trocken längere Zeit unverändert aufbewahrt werden.

β-Naphthylisocyanid, β-Naphthylcarbylamin, β-Naphthoisonitril $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot N:C<$. *B.* Aus β-Naphthylamin, Chloroform und alkoh. Kali (LIEBERMANN, *B.* **16**, 1640). — Nadeln. F: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[α-Oxy-benzyl]-β-naphthylamin, Benzaldehyd-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem β-Naphthylamin und Benzaldehyd in konzentrierter salzsaurer Lösung (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 989). — $C_{17}H_{15}ON + HCl$. Gelbe Krystalle. F: 162—163°. Im Exsiccator mehrere Tage beständig. An der Luft oder mit Wasser zersetzt es sich rascher. Liefert in Sodalösung bei 0° Benzal-β-naphthylamin.

Benzaldehyd-bis-[α-(äthyl-β-naphthylamino)-benzyl]-acetal(?), O.O'-Benzal-bis-[äthyl-(α-oxy-benzyl)-β-naphthylamin](?) $C_{45}H_{42}O_2N_2 = [C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O]_2CH \cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus Benzaldehyd und der gleichen Menge Äthyl-β-naphthylamin in Eisessiglösung bei 24-stdg. Stehen (MORGAN, *Soc.* **77**, 1214). — Farblose Blättchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 148°. — Wird durch heiße, konzentrierte Salzsäure in Benzaldehyd und Äthyl-β-naphthylamin gespalten.

Verbindung aus β-Naphthylamin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{17}H_{15}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(SO_3H)$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Aus Thionyl-β-naphthylamin, β-Naphthylamin und Benzaldehyd in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **274**, 256). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (M.).

Benzal-β-naphthylamin, Benzaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzaldehyd in eine heiße alkoholische Lösung von β-Naphthylamin (CLAISEN, *A.* **237**, 273). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit β-Naphthylamin auf dem Wasserbade (LACHOWICZ, *M.* **9**, 698). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103° (CL.), 101° (L.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform (CL.). — Beim Durchleiten durch ein hellrot glühendes Rohr entsteht das Benzoacridin der Formel I (Syst. No. 3091) (ULLMANN, LA TORRE, *B.* **37**, 2923; vgl. PICTET, ERLICH, *A.* **266**,

I. [Strukturformel: CH, N] II. [Strukturformel: CO_2H, N, CH_3] III. [Strukturformel: CO_2H, $C_6H_4 \cdot NO_2$, N, C_6H_5]

156, 166). Kondensiert sich mit Acetophenon zu ω-[α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-acetophenon $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 158). Reagiert mit der äquimolekularen Menge Brenztraubensäure in der Kälte in Gegenwart von Chloroform oder Benzol unter Bildung von 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Formel II) (Syst. No. 3264) und 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3268); ferner entstehen 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3266), Benzyl-β-naphthylamin (S. 1278) und Benzaldehyd (SIMON, MANGUIN, *C. r.* **144**, 1276). Bildet bei der Einw. der äquimolekularen Menge Brenztraubensäureäthylester in der Kälte in Gegenwart von Chloroform oder Benzol 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester und eine geringe Menge [α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-brenztraubensäure-äthylester $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1916) (S., M., *C. r.* **144**, 1278). Gibt mit 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 684) in Alkohol auf dem Wasserbade die 2-Phenyl-3-[2-nitro-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Formel III) (Syst. No. 3272) (BORSCHE, *B.* **42**, 4083). Bei der Einw. von Oxalessigsäure in warmem Alkohol entsteht unter CO_2-Entwicklung 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4); bei der Einw. von Oxalessigester entsteht [α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-oxalessigsäure-diäthylester $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1918) neben wenig einer Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3367) (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 298; S., MANGUIN, *C. r.* **143**, 427, 468; *A. ch.* [8] **13**, 365, 390). Benzal-β-naphthylamin liefert mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon (OTT, *M.* **26**, 347).

[Formel: $C_{10}H_7 \cdot N:C$——$CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_{10}H_7 \cdot N:C$—N(—$C_{10}H_7$)—$CH \cdot C_6H_5$(?)]

Verbindung $C_{58}H_{76}O_{11}N_4$(?). *B.* Aus Ketipinsäurediäthylester (Bd. III, S. 835) und 2 Mol.-Gew. Benzal-β-naphthylamin bei Gegenwart einer Spur von Piperidin (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 437). — Hellrote Krystalle. F: 80°.

[2-Nitro-benzal]-β-naphthylamin $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln (HAASE, *B.* **36**, 594).

[3-Nitro-benzal]-β-naphthylamin $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol (HAASE, *B.* **36**, 593).

[4-Nitro-benzal]-β-naphthylamin $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Goldgelbe Nadeln. F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in warmem Alkohol und Ligroin (ZENONI, *G.* **23** II, 223, 519).

[2.4-Dinitro-benzal]-β-naphthylamin $C_{17}H_{11}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd in Eisessig und β-Naphthylamin in 50%iger Essigsäure (SACHS, BRUNETTI, *B.* **40**, 3232). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 197—199°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser; 1 g löst sich in 40 ccm warmem Eisessig.

[2.5-Dimethyl-benzal]-β-naphthylamin $C_{19}H_{17}N = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Blättchen. F: 86—87° (SAVARIAU, *C. r.* **146**, 298).

Cinnamal-β-naphthylamin, Zimtaldehyd-β-naphthylimid $C_{19}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von 6 g β-Naphthylamin in je 25 g 96%igem Alkohol und Wasser mit einer Lösung von 5 g Zimtaldehyd in 96%igem Alkohol (ROTHENFUSSER, *Ar.* **245**, 366). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 125° (R.), 95—96° (SCHIFF, *A.* **239**, 384). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Methylalkohol, Benzol, Äther, löslich in Toluol, Essigester, Aceton, schwerer in Amylalkohol, ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzin und Petroläther; 100 ccm Petroläther lösen bei 17° 0,0938 g (R.).

Dibromid des Cinnamal-β-naphthylamins $C_{19}H_{15}NBr_2$. Zur Konstitution vgl. JAMES, JUDD, *Soc.* **105** [1914], 1427. — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 191° (SCHIFF, *A.* **239**, 384).

Anthron-β-naphthylimid bezw. **9-β-Naphthylamino-anthracen, β-Naphthylmesoanthramin** $C_{24}H_{17}N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot C_{10}H_7) \atop CH_2}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(NH\cdot C_{10}H_7) \atop CH}\right\}C_6H_4$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Anthranol (Bd. VII, S. 473) mit überschüssigem β-Naphthylamin (PADOVA, *C. r.* **149**, 218; *A. ch.* [8] **19**, 421). — Gelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Toluol oder Xylol). Sintert bei 206°, schmilzt bei 211°. Wird bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig zersetzt.

β-Naphthylimid der Acetaldehyddisulfonsäure $C_{12}H_{11}O_6NS_2 = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. β-Naphthylamin zur alkoh. Lösung des Kaliumsalzes der Acetaldehyddisulfonsäure (Bd. I, S. 761) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 10). — $K_2C_{12}H_9O_6NS_2 + 2H_2O$. Farblose, an der Luft rot oder violett werdende Krystalle (DE.).

Glutacondialdehyd-bis-β-naphthylimid bezw. **1-β-Naphthylamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-β-naphthylimid** $C_{25}H_{20}N_2 = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus β-Naphthylamin, Bromcyan und Pyridin (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 126; **70**, 23, 52). — Hydrobromid $C_{25}H_{20}N_2 + HBr$. Zur Frage der Konstitution vgl. ZINCKE, WÜRKER, *A.* **338**, 108; K., *J. pr.* [2] **70**, 22, 53; K., BECKER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 353; SCHIMIDZU, *C.* **1927** II, 258). Rote, blaugrün glänzende Krystalle (aus Eisessig). F: 182°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser (K., *J. pr.* [2] **69**, 126). — Wird von konz. Salzsäure bei 160—170° in β-Naphthylamin und N-[β-Naphthyl]-pyridiniumchlorid zerlegt (K., *J. pr.* [2] **69**, 127).

3-β-Naphthyliminomethyl-d-campher bezw. **3-β-Naphthylaminomethylen-d-campher, „β-Naphthylcamphoformenamin"** $C_{21}H_{23}ON = {C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot HC \atop OC}{>}C_8H_{14}$ bezw. ${C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH:C \atop OC}{>}C_8H_{14}$. *B.* Aus β-Naphthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure (S. 1303) sowie aus deren β-Naphthylamin-Salz durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 241). Aus 3-Formyl-campher (Bd. VII, S. 591) in Alkohol mittels β-Naphthylamin in 30%iger Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **95**, 178). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 184—187° (P., R.), 173° (T., H.). Sehr wenig löslich in Benzol; beim Abkühlen der heißen Lösung in Benzol scheiden sich weiße Krystalle ab, die sich schnell mit

rotbrauner Farbe wieder lösen (P., R.). Zeigt Mutarotation; Anfangswert: $[\alpha]_D$: +264,6°, Endwert $[\alpha]_D$: +10,1° (in Benzol; 0,1085 g Substanz in 20 ccm Lösung) (P., R.).

β-[β-Naphthylimino]-propiophenon bezw. **ω-[β-Naphthylamino-methylen]-acetophenon** $C_{19}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylacetaldehyd (Bd. VII, S. 679) und β-Naphthylamin (CLAISEN, FISCHER, *B.* **20**, 2193). — Kleine, bronzefarbene, schwer lösliche Krystalle. F: 180—182°.

[β-Naphthylimino-methyl]-acetylaceton bezw. **[β-Naphthylamino-methylen]-acetylaceton** $C_{16}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin (S. 1284) und Acetylaceton bei 125° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1152). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

[Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-β-naphthylimid, Bindon-mono-β-naphthylimid $C_{28}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C\leqslant\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. W. WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50** [1917], 189. — *B.* Aus Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden] (Bd. VII, S. 876) und β-Naphthylamin (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3144).

Salicylal-β-naphthylamin, Salicylaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und β-Naphthylamin (EMMERICH, *A.* **241**, 351). — Rotgelbe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 121° (E.), 126° (korr.) (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 1950). Löslich in viel Alkohol, in Benzol, Chloroform und Ligroin, schwerer in Äther (E.). Ist phototrop und thermotrop (SE., SH.).

Verbindung aus β-Naphthylamin, Anisaldehyd und schwefliger Säure $C_{28}H_{20}O_4N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)(SO_3H) + C_{10}H_7 \cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Naphthylamin und 1 Mol.-Gew. Thionyl-β-naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) (MICHAELIS, *A.* **274**, 256). — Krystalle. F: 110° (M.).

[4-Oxy-benzal]-β-naphthylamin, [4-Oxy-benzaldehyd]-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen 4-Oxy-benzaldehyd und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (EMMERICH, *A.* **241**, 356). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220°.

Anisal-β-naphthylamin, Anisaldehyd-β-naphthylimid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und β-Naphthylamin in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (STEINHART, *A.* **241**, 341). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98°.

[3.5-Dijod-4-oxy-benzal]-β-naphthylamin $C_{17}H_{11}ONI_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd in alkoh. Lösung (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2305). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

[2-Oxy-naphthaldehyd-(1)]-β-naphthylimid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Dunkelorange Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (korr.); thermotrop (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 1955). Gelbrote Krystalle. F: 143° (BARTSCH, *B.* **36**, 1975).

[2.4.5-Trimethoxy-benzal]-β-naphthylamin $C_{20}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Asarylaldehyd (Bd. VIII, S. 389) und β-Naphthylamin in siedendem Alkohol (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1212). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Benzol, Äther. — $C_{20}H_{19}O_3N + HCl$. Rote Krystalle mit blauem Reflex (aus Alkohol); die wäßr. Lösung ist gelb.

[d-Glykose]-β-naphthylimid $C_{16}H_{19}O_5N = C_{10}H_7 \cdot N:C_6H_{12}O_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_{11}O_5$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, GILMOUR, *Soc.* **93**, 1432; IRVINE, *Bio. Z.* **22**, 363. — *B.* Aus d-Glykose und β-Naphthylamin beim Kochen in 83%igem Alkohol (IRVINE, GILMOUR, *Soc.* **95**, 1552). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser. F: 117°; zeigt Mutarotation; die 2,5%ige methylalkoholische Lösung zeigt den Anfangswert der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$: −111° bis −97°; der Drehungswert der Lösung sinkt beim Stehen und erreicht schließlich den konstanten Wert $[\alpha]_D^{20}$: −48,1° (I., G., *Soc.* **95**, 1552).

Ameisensäure-β-naphthylamid, Formyl-β-naphthylamin, β-Formnaphthalid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Digerieren von Ameisensäureäthylester mit β-Naphthylamin und Alkohol (COSINER, *B.* **14**, 58). Aus äquimolekularen Mengen β-Naphthylamin und Formamid in Eisessig (HIRST, COHEN, *Soc.* **37**, 830). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Amylformiat auf 1 Mol.-Gew. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot MgI$ (hergestellt aus β-Naphthylamin und Methylmagnesiumjodid in Äther) in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832). — *Darst.* Man kocht 2 Tle. β-Naphthylamin mit 1,5 Tln. Ameisensäure (D: 1,2) (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 42). — Blättchen. F: 129° (L., J.), 128° (TOBIAS, *B.* **15**, 2447). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in Äther, schwer in heißem Wasser (Cos.). — Zur Einw. von Formaldehyd vgl. ORLOW, Ж. **33**, 1308; **37**, 1255; *C.* **1905** I, 675; **1906** I, 1413.

N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin $C_{21}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) und β-Naphthylamin in Benzol (DAINS, *B.* **35**, 2501). Durch 2-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Orthoameisensäureester und β-Naphthylamin auf 100° (D.). — Nadeln (aus Benzol). F: 186°. Leicht löslich.

Essigsäure-β-naphthylamid, Acetyl-β-naphthylamin, β-Acetnaphthalid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 12-stdg. Sieden von 1 Tl. β-Naphthylamin mit $1^1/_4$—$1^1/_2$ Tln. Eisessig (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 42). Aus β-Naphthylamin und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Durch Erwärmen von β-Naphthylamin mit Thioessigsäure bis zum Sieden (PAWLEWSKI, *B.* **35**, 112). Durch Einw. von $^1/_2$ Mol.-Gew. Äthylacetat auf 1 Mol.-Gew. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot MgI$ (hergestellt aus β-Naphthylamin und Methylmagnesiumjodid in Äther) in Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 1428; *Bl.* [3] **33**, 832). Beim Erhitzen von β-Naphthol mit Eisessig und Ammoniumacetat auf 270—280° (MERZ, WEITH, *B.* **14**, 2343). — Blättchen (aus Wasser oder aus Alkohol). F: 132° (LIEBERMANN, SCHEIDING, *A.* **183**, 267). 134—136° (P.). — Wird von verd. Schwefelsäure oder 6%iger Salzsäure bei Siedehitze viel leichter verseift als durch verdünnte wäßrige Alkalien (CALM, *B.* **15**, 612). Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlor in eine Lösung von β-Acetnaphthalid in verd. Essigsäure entsteht N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) (S. 1309) (CLEVE, *B.* **20**, 1989). Behandelt man β-Acetnaphthalid in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom, so entsteht N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) (S. 1311) (COSINER, *B.* **14**, 59). Beim Stehen einer kalten Lösung von β-Acetnaphthalid in Chloroform mit 2 Mol.-Gew. Brom entsteht N-Acetyl-1.6-dibrom-naphthylamin-(2) (S. 1312) (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 48). Aus β-Acetnaphthalid und rauchender Salpetersäure entstehen je nach den Bedingungen N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) (S. 1313) (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 44), neben N-Acetyl-8-nitro-naphthylamin-(2) (S. 1315) (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbe-Mus. Wien* [2] **8** [1899], 317), sowie N-Acetyl-1.8-dinitronaphthylamin-(2) (S. 1316) und daneben N-Acetyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) (MASCHKE, Dissertation [Berlin 1886], S. 22; *J.* **1886**, 868; vgl. VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] **33** [1923], 944, 951). Aus 9 g β-Acetnaphthalid, 20 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 6 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbad entsteht N-Acetyl-x.x.x-tribrom-naphthylamin-(2) (S. 1312) (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 31). Beim Erhitzen von β-Acetnaphthalid mit Schwefel entsteht das Bis-naphthothiazolyl nebenstehender Formel (Syst. No. 4635) (A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 1804). β-Acetnaphthalid liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol auf 270—280° β.β-Dinaphthylamin (S. 1278) (CALM, *B.* **15**, 614).

[Formel: Bis-naphthothiazolyl, S, N, C·C, S, N]

Verbindung mit Natriumhydroxyd $C_{12}H_{11}ON + NaOH$ (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 162). — Verbindung mit Natriumäthylat $C_{12}H_{11}ON + C_2H_5 \cdot ONa$ (COHEN, ARCHDEACON, *Soc.* **69**, 93).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{18}H_{14}O_7N_4 = C_{12}H_{11}ON + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus der Additionsverbindung β-Naphthylamin + 1.3.5-Trinitro-benzol (S. 1271) durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 529). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) $C_{19}H_{16}O_7N_4 = C_{12}H_{11}ON + C_7H_5O_6N_3$. *B.* Aus β-Acetnaphthalid und 2.4.6-Trinitro-toluol in Benzol (S., *Soc.* **79**, 531). Gelbe Nadeln. F: 106°.

Chloressigsäure-β-naphthylamid $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf β-Naphthylamin (JOHNSON, WALBRIDGE, *Am. Soc.* **25**, 485). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

Thioessigsäure-β-naphthylamid $C_{12}H_{11}NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 5 Tln. β-Acetnaphthalid mit 3 Tln. P_2S_5 (JACOBSON, SÜLLWALD, *B.* **21**, 2627; RUPE, SCHWARZ, *C.* **1905** I, 100). — Krystallisiert aus Alkohol beim raschen Erkalten in Nadeln, die in der Mutterlauge allmählich in Tafeln übergehen; F: 145—146° (J., SÜ.). — Gibt mit überschüssigem Kaliumferricyanid in alkal. Lösung das Methylnaphthothiazol nebenstehender Formel (Syst. No. 4198) (J. SÜ.; R., SCH.).

[Formel: Methylnaphthothiazol, S, N, C·CH₃]

Essigsäure-[äthyl-β-naphthylamid], Acetyl-äthyl-β-naphthylamin $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-β-naphthylamin und Essigsäureanhydrid (REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 972 Anm.). — Farblose Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 48—49°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Verbindung mit **1.3.5**-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) $C_{20}H_{18}O_7N_4 = C_{14}H_{15}ON + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Durch Acetylierung der Additionsverbindung aus Äthyl-β-naphthylamin + 1.3.5-Trinitro-benzol (S. 1274) oder durch Vermischen von 1.3.5-Trinitro-benzol mit Acetyl-äthyl-β-naphthylamin in Acetonlösung (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* **83**, 1339). — Schwefelgelbe Prismen (aus Aceton). F: 77—78°. Wird durch Auflösen in warmem Benzol oder Alkohol in seine Komponenten gespalten.

Essigsäure-[phenyl-β-naphthylamid], Acetyl-phenyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthylamin (S. 1275) und Essigsäureanhydrid (STREIFF, *A.* **209**, 157). — Krystalle (aus Äther). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Essigsäure-[p-tolyl-β-naphthylamid], Acetyl-p-tolyl-β-naphthylamin $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-β-naphthylamin (S. 1277) und Essigsäureanhydrid (E. FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2079). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 85°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Essigsäure-[(2-nitro-benzyl)-β-naphthylamid], Acetyl-[2-nitro-benzyl]-β-naphthylamin $C_{19}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von [2-Nitro-benzyl]-β-naphthylamin (S. 1278) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 130° (DARIER, MANNASSEWITCH, *Bl.* [3] **27**, 1059). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 117° bis 118°.

Essigsäure-[α-naphthyl-β-naphthyl-amid], Acetyl-α.β-dinaphthylamin $C_{22}H_{17}ON = (C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dinaphthylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* **16**, 19). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 124,5—125°.

Essigsäure-di-β-naphthyl-amid, Acetyl-β.β-dinaphthylamin $C_{22}H_{17}ON = (C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Dinaphthylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* **16**, 20). — Nadeln oder Warzen (aus Benzol + Petroläther). F: 114—115°. Reichlich löslich in warmem Benzol, Alkohol und Äther, wenig in Petroläther.

N-β-Naphthyl-acetiminoäthyläther $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetnaphthalid, Äthyljodid und Silberoxyd (LANDER, *Soc.* **79**, 697). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 176,5°. Die gelbe Flüssigkeit zeigt zunächst blaue Fluorescenz und färbt sich schnell dunkelrot.

N.N'-Di-β-naphthyl-acetamidin $C_{22}H_{18}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von 6 Mol.-Gew. β-Naphthylamin, 3 Mol.-Gew. Acetylchlorid und 1 Mol.-Gew. PCl_3 im geschlossenen Rohr auf 150° (MASCHKE, Dissertation [Berlin 1886], S. 16; *J.* **1886**, 868). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 168°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, unlöslich in Ligroin.

Diacetyl-β-naphthylamin, N-β-Naphthyl-diacetamid $C_{14}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch längeres Kochen von 10 g β-Naphthylamin mit 28,6 g Essigsäureanhydrid, neben β-Acetnaphthalid (SUDBOROUGH, *Soc.* **79**, 540). — Farblose Platten (aus Ligroin). F: 66,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Kochen mit Barytwasser oder alkoh. Kalilauge schwierig verseift unter Bildung des Monoacetylderivates.

α-Brom-propionsäure-β-naphthylamid $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylamin und α-Brom-propionylbromid in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2919, 2922). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 174°. Schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N$. *B.* Entsteht, neben 1.4-Di-β-naphthyl-2.5-dimethyl-3.6-dioxo-piperazin $C_{10}H_7 \cdot N{<}{CO \cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3) \cdot CO}{>}N \cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 3587) und einer bei 150—156° schmelzenden Verbindung, aus α-Brom-propionsäure-β-naphthylamid und alkoh. Kali (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2923). — Nädelchen. F: 191—193°. Schwer löslich in Äther.

α-Brom-buttersäure-β-naphthylamid $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylamin und α-Brom-butyrylbromid in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2919, 2926). — Nädelchen (aus Äther + Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

α-Brom-isobuttersäure-β-naphthylamid $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin und α-Brom-isobutyrylbromid in Chloroform oder Toluol (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2919, 2930). — Stäbchen (aus Benzol). F: 135°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Isovaleriansäure-β-naphthylamid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Isovaleriansäure mit β-Naphthylamin in Gegenwart von Natrium (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **21**, 1123). — Prismen (aus Äther). F: 138,5°.

α-Brom-isovaleriansäure-β-naphthylamid $C_{15}H_{16}ONBr = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. F: 145° (BISCHOFF, *B.* **31**, 3237).

Angelicasäure-β-naphthylamid $C_{15}H_{15}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Angelicasäureäthylester (Bd. II, S. 429), $C_2H_5\cdot MgBr$ und β-Naphthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (unter intermediärer Bildung von $C_{10}H_7\cdot NH\cdot MgBr$); man zersetzt das Reaktionsprodukt durch eiskaltes reines Wasser (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 120). — Krystalle (aus Benzol). F: 135°.

Tiglinsäure-β-naphthylamid $C_{15}H_{15}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Tiglinsäurechlorid (Bd. II, S. 431) und β-Naphthylamin in äther. Lösung (BL., BA., *A. ch.* [8] **11**, 120). — Krystalle. F: 96°.

β-Naphthylamid der festen α-Äthyl-crotonsäure $C_{16}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der festen α-Äthyl-crotonsäure (Bd. II, S. 440) und β-Naphthylamin in Äther (BL., BA., *A. ch.* [8] **11**, 128). — Nadeln (aus Benzol). F: 96°. In Benzol leichter löslich als das β-Naphthylamid der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure (s. u.).

β-Naphthylamid der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure $C_{16}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure (Bd. II, S. 441), $C_2H_5\cdot MgBr$ und β-Naphthylamin (unter intermediärer Bildung von $C_{10}H_7\cdot NH\cdot MgBr$), bei gewöhnlicher Temperatur; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch eiskaltes reines Wasser (BL., BA., *A. ch.* [8] 11, 126). — Krystalle (aus siedendem Benzol). F: 127°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol, ziemlich in warmem Benzol.

Dimethylisopropenylessigsäure-β-naphthylamid $C_{17}H_{19}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Dimethylisopropenylessigsäure-chlorid (Bd. II, S. 450) und β-Naphthylamin in Gegenwart von Äther (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 302). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 94°. Unlöslich in Äther.

β-Heptylen-δ-carbonsäure-β-naphthylamid $C_{18}H_{21}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH:CH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Heptylen-δ-carbonsäure-chlorid (Bd. II, S. 452) und β-Naphthylamin in Äther (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11**, 138). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 117°.

β-Naphthylamid der stabilen β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure $C_{18}H_{21}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(:CH\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der stabilen β-Äthyl-α-propylacrylsäure von BLAISE, BAGARD (Bd. II, S. 452) und β-Naphthylamin (BL., BA., *A. ch.* [8] **11**, 140). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 89°.

β-Naphthylamid der labilen β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure $C_{18}H_{21}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(:CH\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester der labilen β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure von BLAISE, BAGARD (Bd. II, S. 452), $C_2H_5\cdot MgBr$ und β-Naphthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (unter intermediärer Bildung von $C_{10}H_7\cdot NH\cdot MgBr$); man zersetzt das Reaktionsprodukt durch eiskaltes reines Wasser (BL., BA., *A. ch.* [8] **11**, 134). — Nadeln (aus Petroläther). F: 104°.

Isolauronolsäure-β-naphthylamid, β-Campholytsäure-β-naphthylamid $C_{19}H_{21}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_4(CH_3)_3$. *B.* Aus Isolauronolsäure-chlorid (Bd. IX, S. 59) und β-Naphthylamin in Äther (BLANC, *A. ch.* [7] **18**, 233). — Nadeln. F: 148—149°.

Benzoesäure-β-naphthylamid, Benzoyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus geschmolzenem β-Naphthylamin und Benzoylchlorid unter HCl-Entwicklung (COSINER, *B.* **14**, 59; KLOPSCH, *B.* **18**, 1585). Aus β-Naphthylamin und Benzoylchlorid in Äther in Gegenwart von K_2CO_3 (LEY, *B.* **34**, 2629, 2630). Beim Erwärmen von N-Benzoylthiocarbamidsäure-O-methylester (Bd. IX, S. 218) mit β-Naphthylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 211). Aus β-Naphthyl-harnstoff und Benzoylchlorid, neben N.β-Naphthyl-N'-benzoylharnstoff (YOUNG, CLARK, *Soc.* **71**, 1203). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58). F: 157° (K.), 161° (L.), 162—163° (Y., CL.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und in heißem Alkohol (Co.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel das Phenylnaphthothiazol nebenstehender Formel (Syst. No. 4202) (A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 1803).

N-Methyl-N'-β-naphthyl-benzamidin $C_{18}H_{16}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 18 g β-Naphthylamin, gelöst in 180 g Äther, in die Lösung von 20 g N-Methyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274)

in 60 g Äther (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2368). Bei 24-stdg. Stehen von 20 g N.β-Naphthyl-benzimidchlorid, gelöst in 100 g Äther, mit 20 g 33%iger wäßr. Methylaminlösung (v. P.). — Prismen (aus kochendem Alkohol). Monoklin prismatisch (HUTCHINSON, *B.* **28**, 2369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 390). F: 204°; schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (v. P.). — Pikrat. F: 166,5° (v. P.).

N-Phenyl-N'-β-naphthyl-benzamidin $C_{23}H_{18}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen der äther. Lösungen von N-Phenyl-benzimidchlorid (S. 272) und β-Naphthylamin oder von N-β-Naphthyl-benzimidchlorid (s. u.) und Anilin (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1783). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-β-Naphthyl-N'-acetyl-benzamidin $C_{19}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 272) und β-Naphthylamin (WHEELER, WALDEN, *Am.* **20**, 575). — F: 137°.

Benzoesäure-[methyl-β-naphthylamid], Benzoyl-methyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dimethyl-β-naphthylamin (S. 1273) und Benzoylchlorid bei 170—190° (O. HESS, *B.* **18**, 688). — Blättchen (aus Benzol). F: 169°. Löslich in Äther, Aceton, CS_2 und in heißem Alkohol.

N.N'-Dimethyl-N-β-naphthyl-benzamidin $C_{19}H_{18}N_2 = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot CH_3$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 5 g N-Methyl-N'-β-naphthyl-benzamidin (S. 1286) mit 20 g CH_3I auf 100° (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2369). Aus N-Methyl-benzimidchlorid (Bd. IX, S. 274) und Methyl-β-naphthylamin (v. P.). — Öl. — Pikrat $C_{19}H_{18}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Täfelchen (aus kochendem Alkohol). F: 155,5°.

N-Methyl-N'-phenyl-N-β-naphthyl-benzamidin $C_{24}H_{20}N_2 = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid (S. 272) und Methyl-β-naphthylamin (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1784). Neben N-Methyl-N-phenyl-N'-β-naphthyl-benzamidin aus N-Phenyl-N'-β-naphthyl-benzamidin (s. o.) und CH_3I (v. P., H.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 110°. — Das Hydrojodid schmilzt bei 230,5°.

Benzoesäure-[phenyl-β-naphthylamid], Benzoyl-phenyl-β-naphthylamin $C_{23}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthylamin (S. 1275) und Benzoylchlorid (STREIFF, *A.* **209**, 158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (ST.); 147—148° (CLAUS, RICHTER, *B.* **17**, 1591). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol (C., R.). — Liefert mit PCl_5 schon bei 50° N-Phenyl-N-benzoyl-1(?)-chlor-naphthylamin-(2) (S. 1310) und mit P_2O_5 (oder $ZnCl_2$) das Phenylbenzoacridin nebenstehender Formel (Syst. No. 3095) (C., R.).

Benzoesäure-[o-tolyl-β-naphthylamid], Benzoyl-o-tolyl-β-naphthylamin $C_{24}H_{19}ON = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolyl-β-naphthylamin (S. 1277) und Benzoylchlorid (E. FRIEDLÄNDER, *B.* **16**, 2083). — Drusenförmig vereinigte Blättchen (aus Alkohol). F: 117—118°. Erheblich löslich in kaltem Alkohol, wenig in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Benzoesäure-[p-tolyl-β-naphthylamid], Benzoyl-p-tolyl-β-naphthylamin $C_{24}H_{19}ON = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolyl-β-naphthylamin (S. 1277) und Benzoylchlorid (E. F., *B.* **16**, 2080). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und heißem Äther, leicht in Benzol und heißem Alkohol.

Benzoesäure-di-β-naphthyl-amid, Benzoyl-β.β-dinaphthylamin $C_{27}H_{19}ON = (C_{10}H_7)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β-Dinaphthylamin und Benzoylchlorid (CLAUS, RICHTER, *B.* **17**, 1593; RIS, *B.* **17**, 2030). — Nadeln. F: 172° (RIS), 173° (C., RICH.). Wenig löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in heißem Alkohol und Äther, leicht in siedendem Eisessig oder Benzol (RIS). Liefert mit PCl_5 N-Benzoyl-{bis-[1(?)-chlor-naphthyl-(2)]-amin} (S. 1310) und mit (P_2O_5 oder) $ZnCl_2$ das Phenyldibenzoacridin nebenstehender Formel (Syst. No. 3098) (C., RICH.).

Benzoesäure-β-naphthylimid-chlorid, N-β-Naphthyl-benzimidchlorid $C_{17}H_{12}NCl = C_{10}H_7\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-β-naphthylamin und PCl_5 (JUST, *B.* **19**, 983). — Blätter (aus Petroläther). F: 68°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Petroläther.

N.N-Dimethyl-N'-β-naphthyl-benzamidin $C_{19}H_{18}N_2 = C_{10}H_7\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 10 g N-β-Naphthyl-benzimidchlorid (s. o.), gelöst in Äther, mit 10 g 33%iger wäßr. Dimethylaminlösung (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2370). — $C_{19}H_{18}N_2+HI$. Prismen. F: 215°. — Das Pikrat schmilzt bei 150°.

N-Methyl-N-phenyl-N'-β-naphthyl-benzamidin $C_{24}H_{20}N_2 = C_{10}H_7\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-β-Naphthyl-benzimidchlorid (s. o.) und Methylanilin (+ Ligroin) (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1784). Entsteht, neben N-Methyl-N'-phenyl-N-β-naphthyl-

benzamidin (S. 1287), aus N-Phenyl-N'-β-naphthyl-benzamidin und CH_3I (v. P., H.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 84°. — Das Hydrojodid schmilzt bei 243°.

N.N'-Di-β-naphthyl-benzamidin $C_{27}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von 6 Mol.-Gew. β-Naphthylamin, 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 1 Mol.-Gew. PCl_3 im geschlossenen Rohr auf 150° (MASCHKE, Dissertation [Berlin 1886], S. 18; *J.* **1886**, 868). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

α-Chlor-zimtsäure-β-naphthylamid $C_{19}H_{14}ONCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Chlor-zimtsäure-chlorid (Bd. IX, S. 596) und β-Naphthylamin (SUDBOROUGH, JAMES, *Soc.* **89**, 114). — Prismen (aus Benzol) oder Platten (aus Alkohol). F: 139°.

Diphenylessigsäure-β-naphthylamid $C_{24}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin und Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in Äther (STAUDINGER, *A.* **356**, 81). — F: 191—192°.

Oxalsäure-mono-β-naphthylamid, β-Naphthyl-oxamidsäure $C_{12}H_9O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit 3 Tln. krystallisierter Oxalsäure auf 140—150° (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 288; s. indessen J. B. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1238). Der Äthylester entsteht, neben N.N'-Di-β-naphthyl-oxamid, beim Kochen von β-Naphthylamin mit Oxalester (R. MEYER, MÜLLER, *B.* **30**, 772; PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 846 Anm.); man verseift durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge (R. MEY., MÜ.). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 190° (Zersetzung); leicht löslich in Alkohol und Benzol (R. MEY., MÜ.). — β-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_{12}H_9O_3N$ (ANSELMINO, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **15**, 426).

Oxalsäure-äthylester-β-naphthylamid, β-Naphthyl-oxamidsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 119,5° (R. MEY., MÜ., *B.* **30**, 771), 121° (P., C., *Soc.* **79**, 846 Anm.). Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R. MEY., MÜ.).

Oxalsäure-amid-β-naphthylamid, β-Naphthyl-oxamid $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man läßt β-Naphthyl-oxamidsäure-äthylester (s. o.) mit wäßr. Ammoniak über Nacht stehen (R. MEY., MÜ., *B.* **30**, 772). — Blättchen (aus Alkohol). F: 248°.

Oxalsäure-bis-β-naphthylamid, N.N'-Di-β-naphthyl-oxamid $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g Oxalsäure mit 8 g β-Naphthylamin auf 265° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3267). Beim Kochen von Oxalsäure-bis-β-naphthyl-amidin (S. 1289) mit Eisessig (NORDENSKJÖLD, *Öf. Sv.* **1889**, 389). Aus dem neutralen Oxalester und $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot MgI$ (erhältlich aus β-Naphthylamin und äther. Äthylmagnesiumjodid-lösung) (BODROUX, *C. r.* **142**, 402). Eine weitere Bildung s. im Artikel β-Naphthyl-oxamidsäure. — Nadeln (aus Eisessig oder aus Toluol). F: 276° (BI., H.), 274—275° (PICKARD, CARTER, *Soc.* **79**, 846 Anm.), 270° (Zers.) (N.). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln (BI., H.).

Oxalsäure-nitril-[N-phenyl-N'-β-naphthyl-amidin], N-Phenyl-N'-β-naphthyl-cyanformamidin $C_{18}H_{13}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff (S. 1294) durch Behandlung mit basischem Bleicarbonat und Kaliumcyanid (C. DREYFUS, H. DREYFUS, D. R. P. 153418; *Frdl.* **7**, 278; *C.* **1904** II, 679). — F: ca. 146°. — Beim Eintragen in erwärmte konzentrierte Schwefelsäure entsteht das Benzoisatin-anil nebenstehender Formel (Syst. No. 3224).

$$C_{10}H_6<^{CO}_{NH}>C:N \cdot C_6H_5$$

Oxalsäure-nitril-[N-o-tolyl-N'-β-naphthyl-amidin], N-o-Tolyl-N'-β-naphthyl-cyanformamidin $C_{19}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-o-Tolyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff (S. 1294) durch Behandlung mit basischem Bleicarbonat und Kaliumcyanid (C. D., H. D., D. R. P. 153418; *Frdl.* **7**, 278; *C.* **1904** II, 679). — F: ca. 106°.

Oxalsäure-nitril-[N-p-tolyl-N'-β-naphthyl-amidin], N-p-Tolyl-N'-β-naphthyl-cyanformamidin $C_{19}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-p-Tolyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff (S. 1294) durch Behandlung mit basischem Bleicarbonat und Kaliumcyanid (C. D., H. D., D. R. P. 153418; *Frdl.* **7**, 278; *C.* **1904** II, 679). — F: ca. 129°.

Oxalsäure-nitril-[N-α-naphthyl-N'-β-naphthyl-amidin], N-α-Naphthyl-N'-β-naphthyl-cyanformamidin $C_{22}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen N-α-Naphthyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff mit basischem Bleicarbonat und Kaliumcyanid (C. D., H. D., D. R. P. 153418; *Frdl.* **7**, 278; *C.* **1904** II, 679). — F: ca. 165°.

Oxalsäure-bis-β-naphthylamidin, „Cyan-β-naphthylamin" $C_{22}H_{18}N_4 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(NH_2)\cdot C(NH_2):N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von β-Naphthylamin, neben der Verbindung $C_{10}H_7\cdot N:C<\begin{matrix}N(C_{10}H_7)\cdot C:NH\\ |\\ N(C_{10}H_7)\cdot C:NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3614) (NORDENSKJÖLD, *Öf. Sv.* **1889**, 387). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 222°. — Wird durch kochende Säuren zersetzt. Beim Kochen mit Eisessig entsteht N.N'-Di-β-naphthyl-oxamid (S. 1288) [und daneben in geringer Menge Mono-β-naphthyl-oxamid(?) (S. 1288)]. — $C_{22}H_{18}N_4 + 2HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Wasser. — $C_{22}H_{18}N_4 + H_2SO_4$. Nadeln. — Dioxalat $C_{22}H_{18}N_4 + 2C_2H_2O_4$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Oxalsäure-β-naphthylamid-hydroxylamid $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β-Naphthyl-oxamidsäureäthylester (S. 1288) und Hydroxylamin (PICKARD, CARTEE, *Soc.* **79**, 846). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 174°.

Oxalsäure-β-naphthylamid-[O-acetyl-hydroxylamid] $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. Nadeln. F: 172° (Zers.) (P., C., *Soc.* **79**, 846). — Ammoniumsalz. Täfelchen. F: 140° (Zers.). — Natriumsalz. Mikrokrystallinisches Pulver.

Monothiooxalsäure-bis-β-naphthylamid $C_{22}H_{16}ON_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Dithiodiglykolsäure-bis-β-naphthylamid (S. 1299) beim Kochen mit 25%iger Natronlauge (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 117). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 183—184°. Löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-β-naphthyl-amidin], N.N'-Di-β-naphthyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbodi-β-naphthylimid $C_{22}H_{15}N_3 = C_{10}H_7\cdot N:C(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CN$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff (S. 1295) durch Behandlung mit basischem Bleicarbonat und mit KCN (C. DREYFUS, H. DREYFUS, D. R. P. 152019; *C.* **1904** II, 71). — Hellgelbe Krystalle. F: 166°. — Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure entsteht das Benzoisatin-β-naphthylimid $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>C:N\cdot C_{10}H_7$ (Syst. No. 3224).

Malonsäure-bis-β-naphthylamid, N.N'-Di-β-naphthyl-malonamid $C_{23}H_{18}O_2N_2 = (C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 10 g β-Naphthylamin und 50 g Malonsäurediäthylester (WHITELEY, *Soc.* **83**, 41; R. MEYER, v. LUTZAU, *A.* **347**, 24). — Blättchen (aus Eisessig); Nadeln (aus Alkohol), die nach einiger Zeit in Tafeln übergehen. F: 235—236° (R. M., v. L.). Schmilzt bei 235° zu einer gelben Flüssigkeit, die dann zu einer gelben, bei 300° noch nicht schmelzenden Verbindung wieder erstarrt (WH.). Schwer löslich in Ligroin, Benzol (WH.); unlöslich in Äther (R. M., v. L.).

Verbindung $C_{23}H_{16}O_3N_3Cl$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-malonamid und Nitrosylchlorid in Essigester (WHITELEY, *Soc.* **83**, 42). — Gelbe Platten. F: 202°. — Kaliumsalz. Gelb. — Ferrosalz. Dunkelblau.

Bernsteinsäure-mono-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-succinamidsäure $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von N-β-Naphthyl-succinimid (Syst. No. 3201) mit Kalilauge (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* **248**, 159). Aus β-Naphthylamin und Bernsteinsäureanhydrid in heißem Chloroform (AUWERS, HARGER, *A.* **292**, 188, 190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—192° (P., M.); schmilzt, langsam erhitzt, unscharf bei 184—185° unter Wasserabspaltung (AU., H.); F: 184—185° (J. B. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1238). Wenig löslich in Wasser, Äther und Benzol, reichlich in Alkohol (P., M.). — $AgC_{14}H_{12}O_3N$ (P., M.).

Bernsteinsäure-äthylester-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-succinamidsäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Naphthylamin mit Bernsteinsäurediäthylester (R. MEYER, v. LUTZAU, *A.* **347**, 30). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 99—100°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

Bernsteinsäure-amid-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-succinamid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-β-Naphthyl-succinimid (Syst. No. 3201) und Ammoniak (AUWERS, HARGER, *A.* **292**, 190). — Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 219°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol.

Bernsteinsäure-bis-β-naphthylamid, N.N'-Di-β-naphthyl-succinamid $C_{24}H_{20}O_2N_2 = [C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 10 g Bernsteinsäure mit 24 g β-Naphthylamin auf 190—200° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3267). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 266°. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure.

Brenzweinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{15}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenzweinsäureanhydrid (Syst.

No. 2475) und β-Naphthylamin (AUWERS, MAYER, *A*. **309**, 328). — Quadratische Blättchen (aus Alkohol). F: 154,5° (AU., M.), 158—159° (BOETTINGER, *Ar*. **234**, 186). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol (AU., M.). — $Ca(C_{15}H_{14}O_3N)_2 + 2H_2O$ (B.). — $Ba(C_{15}H_{14}O_3N)_2 + 2H_2O$ (B.).

α-Methyl-glutarsäure-mono-β-naphthylamide $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B*. Ein Gemisch der beiden Isomeren wird erhalten, wenn man die benzolische Lösung des α-Methyl-glutarsäure-anhydrids (Syst. No. 2475) mit der äquivalenten Menge β-Naphthylamin versetzt (AUWERS, TITHERLEY, *A*. **292**, 211, 213). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 115—119°; leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol (AU., TI.). — Verhalten beim Sieden: AU., TI. [1]).

α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin in Benzol (AUWERS, SCHLOSSER, *A*. **292**, 185, 187). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181°.

Mono-β-naphthylamid der hochschmelzenden (fumaroiden) α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Paradimethylbernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B*. Aus Paradimethylbernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin in Benzol (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A*. **285**, 229, 232). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209°; leicht löslich in Alkohol und Äther (A., O., TH.). — Ist gegen konzentrierte wäßrige Kalilauge beständig (A., SCHLEICHER, *A*. **309**, 334). Wird durch Acetylchlorid in das maleinoide β-Naphthylimid $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC—CO \\ CH_3 \cdot HC—CO \end{matrix} > N \cdot C_{10}H_7$ (F: 220°) (Syst. No. 3201) umgewandelt (A., SCH.).

Mono-β-naphthylamid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Antidimethylbernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B*. Aus Antidimethylbernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin in Benzol (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A*. **285**, 229, 234). — Blättchen (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol.

α-Äthyl-glutarsäure-mono-β-naphthylamide $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B*. Entstehen nebeneinander aus β-Naphthylamin und α-Äthyl-glutarsäureanhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol; man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol (AUWERS, TITHERLEY, *A*. **292**, 216). — Das leichter lösliche der Isomeren schmilzt bei 129,5°, das schwerer lösliche bei 142—143°.

α.α-Dimethyl-glutarsäure-mono-β-naphthylamid $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus α.α-Dimethyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin in Benzol (BLAISE, *Bl*. [3] **21**, 627). — Nadeln. F: 151—152°.

Mono-β-naphthylamid der hochschmelzenden (fumaroiden) α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B*. Aus dem Anhydrid der hochschmelzenden (fumaroiden) α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin in Benzol (AUWERS, MAYER, *A*. **309**, 337). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 191—192°.

Isopropylbernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus Isopropylbernsteinsäure-anhydrid (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin (AUWERS, MAYER, *A*. **309**, 330). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 193—194°, rasch erhitzt, bei 198°. Mäßig löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

Mono-β-naphthylamid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-glutarsäure $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B*. Aus dem Anhydrid der α.α'-Dimethyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin in Benzol (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A*. **285**, 229, 237; BLAISE, *Bl*. [3] **29**, 1018). — Prismen und Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (AU., O., TH.), 151—152° (B.).

Bis-β-naphthylamid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Dimethyl-glutarsäure $C_{27}H_{26}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ [2]). *B*. Man

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von V. AUWERS, *A*. **443** [1925], 311.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von V. AUWERS, *A*. **443** [1925], 312.

erhitzt α.α'-Dimethyl-glutarsäure-mono-β-naphthylamid einige Minuten unter gewöhnlichem Druck zum Sieden, digeriert das Reaktionsprodukt mit Ammoniak und krystallisiert aus starkem Alkohol um (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 238). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. Schwer löslich.

α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der α-Methyl-α-äthyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin bei 100° (AUWERS, FRITZWEILER, *A.* **298**, 176). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol.

Trimethyl-bernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der Trimethylbernsteinsäure (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin in Benzol (AUWERS, OSWALD, THORPE, *A.* **285**, 229, 235). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 153°.

Mono-β-naphthylamid der hochschmelzenden (fumaroiden) α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure, Paradiäthylbernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{18}H_{21}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 202—203° (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 340). — Geht beim Erhitzen sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid in das β-Naphthylimid der niedrigschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure (Syst. No. 3201) über (A., SCH.).

Mono-β-naphthylamid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure, Antidiäthylbernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{18}H_{21}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Derbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145° bis 146° (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* **309**, 340). — Wird bei längerem Kochen mit konz. Kalilauge in Paradiäthylbernsteinsäure-mono-β-naphthylamid umgelagert (A., SCH.). Gibt beim Erhitzen für sich oder beim Digerieren mit Acetylchlorid das β-Naphthylimid der niedrigschmelzenden α.α'-Diäthyl-bernsteinsäure (Syst. No. 3201) (A., SCH.).

Mono-β-naphthylamid der niedrigschmelzenden (maleinoiden) α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure, cis-α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure-mono-β-naphthylamid $C_{20}H_{25}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der niedrigschmelzenden α.α'-Diisopropyl-bernsteinsäure (Syst. No. 2475) und β-Naphthylamin in Benzol (AUWERS, SCHLOSSER, *A.* **292**, 173, 174). — Prismen (aus Alkohol). F: 164°.

Maleinsäure-mono-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-maleinamidsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und β-Naphthylamin in Chloroform (DUNLAP, PHELPS, *Am.* **19**, 495). — Hellgelbe Nadeln. F: 200° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Phthalsäure-mono-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-phthalamidsäure $C_{18}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-β-Naphthyl-phthalimid (Syst. No. 3210) durch Einw. von wäßriger (PIUTTI, *G.* **15**, 480), oder von alkoholischer (J. B. TINGLE, LOVELACE, *Am.* **38**, 648) Kalilauge. Aus N-Phenyl-phthalamidsäure (S. 311) und anderen arylierten Phthalamidsäuren beim Erhitzen mit β-Naphthylamin auf 100° (J. B. T., ROLKER, *Am. Soc.* **30**, 1886). Beim Erwärmen von N-α-Naphthyl-phthalamidsäure mit β-Naphthylamin in Benzol oder Alkohol (J. B. T., R., *Am. Soc.* **30**, 1893). — Quadratische Tafeln (aus Alkohol). — Zerfällt bei 200° in Wasser und N-β-Naphthyl-phthalimid (P.). Wird beim Erhitzen mit Anilin, Chinolin oder Pyridin auf 100° in N-β-Naphthyl-phthalimid übergeführt (J. B. T., L.). Gibt mit Benzylamin in Aceton neben naphthylphthalamidsaurem Benzylamin N.N'-Dibenzyl-phthalamid (S. 1049) (J. B. T., BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1161). Beim Erhitzen mit β-Naphthylamin auf 100° (in Benzol) entsteht eine in Alkohol lösliche, bei 250° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, wahrscheinlich Phthalsäure-bis-β-naphthylamid (J. B. T., L.). — Benzylaminsalz $C_7H_9N + C_{18}H_{13}O_3N$. Prismen (aus Alkohol). F: 165° (J. B. T., B., *Am. Soc.* **31**, 1161).

Phthalsäure-mono-[phenyl-β-naphthylamid], N-Phenyl-N-β-naphthyl-phthalamidsäure $C_{24}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit Phenyl-β-naphthylamin und behandelt das Reaktionsprodukt mit wäßr. Natronlauge (J. B. TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **31**, 1163). — Krystalle (aus 40%igem Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Alkohol.

β-Naphthyl-carbamidsäure-äthylester, β-Naphthyl-urethan $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 60) und β-Naphthylamin in Äther (COSINER, *B.* **14**, 10). — Nadeln. F: 73° (C.), 69° (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 958). Leicht löslich in Alkohol, Äther (C.), Chloroform, Benzol und in siedendem Wasser (V.).

β-Naphthyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_{13}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthyl]-ester und β-Naphthylamin unter Wasser (Otto, *J. pr.* [2] **44**, 18). — Blättchen. F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Behandeln mit Kalilauge (1:2) entsteht 3-β-Naphthyl-oxazolidon-(2) (Syst. No. 4271), mit konzentrierterer Kalilauge [β-Oxy-äthyl]-β-naphthylamin (S. 1280).

β-Naphthyl-carbamidsäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_{14}H_{13}O_2NCl_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester und β-Naphthylamin (Otto, *J. pr.* [2] **44**, 22). — Blättchen (aus Alkohol). F: 99°.

β-Naphthyl-carbamidsäure-isopropylester $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-isopropylester und β-Naphthylamin in Alkohol (Spica, *G.* **17**, 170). — Nadeln (aus 98%igem Alkohol). Besitzt beißenden Geschmack. F: 70°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

β-Naphthyl-carbamidsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_{14}H_{13}O_2NCl_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester und β-Naphthylamin unter Wasser (Otto, *J. pr.* [2] **44**, 21). — Blättchen. F: 101°. Liefert mit nicht zu konz. Kalilauge 3-β-Naphthyl-5-chlormethyl-oxazolidon-(2) (Syst. No. 4271).

β-Naphthyl-harnstoff $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem β-Naphthylamin auf 150° (Cosiner, *B.* **14**, 62). Durch Zugabe von Kaliumcyanat zu einer wäßr. Lösung von salzsaurem β-Naphthylamin (Young, Clark, *Soc.* **71**, 1202) oder zu einer Lösung von β-Naphthylamin in Eisessig (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 277). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 213—214°; erstarrt bei 215° bis 220° wieder unter Übergang in N.N'-Di-β-naphthyl-harnstoff (s. u.) (Y., Cl.; Wa., Wl.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (Co.). — Gibt in Eisessig-Lösung mit Natriumnitrit N-Nitroso-N-β-naphthyl-harnstoff (S. 1308) (Wa., Wl.). Bei der Einw. von Acetylchlorid entstehen N-β-Naphthyl-N'-acetyl-harnstoff (s. u.) und in geringer Menge Acetyl-β-naphthylamin (Y., Cl.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid entstehen N-β-Naphthyl-N'-benzoyl-harnstoff (s. u.) und Benzoyl-β-naphthylamin (Y., Cl.). — $C_{11}H_{10}ON_2+HCl$. Blättchen; F: 154° (Zers.); wird durch Wasser zersetzt (Pickard, Kenyon, *Soc.* **91**, 903).

N-l-Menthyl-N'-β-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{28}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Menthyl]-isocyanat (S. 25) und β-Naphthylamin (Pickard, Littlebury, *Soc.* **91**, 305). — Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. $[\alpha]_D$: —66,06° (in Chloroform; 0,1983 g in 20 ccm Lösung), —78,59° (in Pyridin, 0,3322 g in 20 ccm Lösung), —71,09° (in Alkohol, 0,3780 g in 25 ccm Lösung).

N-Phenyl-N'-β-naphthyl-harnstoff $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und β-Naphthylamin (Goldschmidt, Molinari, *B.* **21**, 2567). — Prismen (aus Alkohol). F: 220—221°.

N.N'-Di-β-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Di-β-naphthyl-carbodiimid (S. 1297) mit wäßr. Alkohol (Huhn, *B.* **19**, 2406). Aus N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff (S. 1295), Alkohol und HgO (H.). Aus β-Naphthyl-harnstoff (s. o.) durch plötzliches Erhitzen auf 220° (Walther, Wlodkowski, *J. pr.* [2] **59**, 278; Young, Clark, *Soc.* **71**, 1202; Y., *J. pr.* [2] **60**, 256). Aus β-Naphthylamin und Phosgen in Benzol im geschlossenen Rohr bei 130° (Vittenet, *Bl.* [3] **21**, 951). Beim Kochen des Kaliumsalzes der β.β-Dinaphthhydroxamsäure (Bd. IX, S. 660) mit Wasser, neben β-Naphthoesäure (Ekstrand, *Öf. Sv.* **1887**, 326). — Nadeln. F: 289—290° (Y., C.), 291° (E.), 293° (H.), oberhalb 300° (Zers.) (Wa., Wl.), 309—310° (Zers.) (V.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (V.; Y.), Äther, Benzol, siedendem Nitrobenzol (H.); etwas löslich in siedendem Eisessig (E.); löslich in Isoamylalkohol und Essigester, leicht löslich in Isoamylacetat (Y.).

N-β-Naphthyl-N'-acetyl-harnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Acetyl-β-naphthylamin durch Einw. von Acetylchlorid auf β-Naphthyl-harnstoff (s. o.) (Young, Clark, *Soc.* **71**, 1203), sowie beim Erhitzen von Acetylurethan (Bd. III, S. 26) mit β-Naphthylamin auf 150° (Y., C., *Soc.* **73**, 365). — Nadeln. F: 202—202,5°; sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und Benzol (Y., Cl., *Soc.* **71**, 1203).

N-β-Naphthyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben Benzoyl-β-naphthylamin bei der Einw. von Benzoylchlorid auf β-Naphthyl-harnstoff (s. o.) (Young, Clark, *Soc.* **71**, 1203). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 219—220°. Unlöslich in warmem 60%igem Alkohol.

N-β-Naphthyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-[β-Naphthyl]-allophansäure-äthylester $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst das Natriumsalz des Oxalsäure-β-naphthylamid-[O-acetyl-hydroxylamids] (S. 1289) in absol. Alkohol und erhält die Lösung einige Stunden im Sieden (Pickard, Carter, *Soc.* **79**, 846). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

Allophansäure-β-naphthylamid, ω-[β-Naphthyl]-biuret $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von ω-[β-Naphthyl]-allophansäure-äthylester (S. 1292) mit konzentriert-wäßrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr sowie durch Kochen des Ammoniumsalzes des Oxalsäure-β-naphthylamid-[O-acetyl-hydroxylamids] (S. 1289) mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat (P., C., *Soc.* **79**, 846). — Prismen (aus Alkohol). F: 203° (Zers.).

Carbonyl-bis-[ω-(β-naphthyl)-harnstoff] (?) $C_{23}H_{18}O_3N_4 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2CO$ (?)[1]. Man löst das Natriumsalz des Oxalsäure-β-naphthylamid-[O-acetyl-hydroxylamids] (S. 1289) in Wasser und kocht die Lösung (P., C., *Soc.* **79**, 846). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 213°, zersetzt sich bei ca. 290°.

N-Cyan-β-naphthylamin, β-Naphthyl-cyanamid $C_{11}H_8N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus β-naphthyldithiocarbamidsaurem Ammonium und überschüssigem Bleicarbonat in alkal. Lösung, neben etwas β-Naphthyl-harnstoff (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 384). — Aus β-Naphthylamin und Bromcyan in Gegenwart von Alkalidicarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur (PIERRON, *Bl.* [3] **35**, 1200; *A. ch.* [8] **15**, 166). — Blättchen (aus Wasser). F: 102° (H., B.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin (H., B.). Fluoresciert schwach in alkoholisch-alkalischer Lösung (H., B.). Das Alkalisalz reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung des Imino-phenyl-naphthotriazindihydrids von nebenstehender Formel (Syst. No. 3879) (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 239, 241).

[Formel: Naphthalinring mit =N—N·C_6H_5 und =N—C:NH]

N-β-Naphthyl-N'-guanyl-guanidin, ω-[β-Naphthyl]-biguanid $C_{12}H_{13}N_5 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) mit salzsaurem β-Naphthylamin und 95%igem Alkohol im geschlossenen Rohr (SMOLKA, HALLA, *M.* **22**, 1156). — Blättchen. F: 180°. 1 Tl. löst sich in 1560 Tln. Wasser von 20,5° oder in 162,8 Tln. Wasser von 100°. — $Cu(C_{12}H_{12}N_5)_2 + 5H_2O$. Rosenrotes mikrokrystallinisches Pulver (wasserfrei violett). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{12}H_{13}N_5 + HCl$. Täfelchen (aus Alkohol oder Wasser). 1 Tl. löst sich in 92 Tln. Wasser von 20° oder in 7,7 Tln. Wasser von 100°. — $2C_{12}H_{13}N_5 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Federartige Krystalle (aus heißem Wasser). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 630 Tln. Wasser von 19° oder in 37 Tln. Wasser von 100°. — $C_{12}H_{13}N_5 + H_2SO_4$. Blättchen oder Prismen. 1 Tl. löst sich in 230 Tln. Wasser von 22,5°. — $C_{12}H_{13}N_5 + HNO_3$. Mikroskopische Täfelchen. Leicht löslich in heißem Wasser. 1 Tl. löst sich in 346 Tln. Wasser von 18°. — $2C_{12}H_{13}N_5 + CuCl_2 + 2H_2O$. Rosenrote Krusten. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{12}H_{13}N_5 + CuSO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rosenrotes mikrokrystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{12}H_{13}N_5 + Cu(NO_3)_2$. Rosenrotes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{13}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune, grünlichschimmernde Schuppen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

[β-Naphthylaminoformyl]-hydrazin, 4-β-Naphthyl-semicarbazid $C_{11}H_{11}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Aceton-β-naphthylsemicarbazon oder Acetophenon-β-naphthylsemicarbazon (s. u.) durch Salzsäure; man zerlegt das so entstehende Hydrochlorid durch Natriumacetatlösung (BORSCHE, *B.* **34**, 4302; **38**, 836). — Weißes Krystallpulver. F: 258—259°; ziemlich unbeständig (B., *B.* **38**, 836). — $C_{11}H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus heißem Wasser). Beginnt bei 230° sich zu zersetzen, ist bei ca. 260° geschmolzen (B., *B.* **38**, 836).

4-β-Naphthyl-1-isopropyliden-semicarbazid, Aceton-β-naphthylsemicarbazon $C_{14}H_{15}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Aceton-semicarbazon (Bd. III, S. 101) mit β-Naphthylamin auf 200°, neben N.N'-Di-β-naphthyl-harnstoff oder durch Eintragen von Aceton-semicarbazon in eine siedende Lösung von β-Naphthylamin in der 5-fachen Menge Dimethylanilin (BORSCHE, *B.* **34**, 4302). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°. — Wird von rauchender Salzsäure in Aceton und 4-β-Naphthyl-semicarbazid (s. o.) gespalten.

Acetophenon-β-naphthylsemicarbazon $C_{19}H_{17}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Entsteht neben N.N'-Di-β-naphthyl-harnstoff, wenn man Acetophenonsemicarbazon (Bd. VII, S. 281) mit β-Naphthylamin kurze Zeit auf 180° erhitzt (BORSCHE, *B.* **38**, 836). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°.

Chinon-mono-β-naphthylsemicarbazon bezw. p-Oxy-benzolazoform-β-naphthylamid $C_{17}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-β-Naphthyl-semicarbazid (s. o.) und Chinon in wäßr. Alkohol (BORSCHE, *B.* **38**, 837). — Rote Krystalle. F: 189—190°. Leicht löslich in Alkohol.

4-β-Naphthyl-1-salicylal-semicarbazid, Salicylaldehyd-β-naphthylsemicarbazon $C_{18}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-β-Naphthyl-semicarbazid

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1.1.1910] erschienene Arbeit von DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41** [1919], 1009.

(S. 1293) und Salicylaldehyd in wäßr. Alkohol (BORSCHE, *B.* **38**, 837). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 251—252°.

N''-Amino-N.N'-di-β-naphthyl-guanidin $C_{21}H_{18}N_4$ = $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2C:N \cdot NH_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:C(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff mit Hydrazinhydrat und Ätzkali in wäßrig-alkoholischer Lösung im Druckrohr auf 115—120° (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1725). — Nädelchen (aus Benzol). F: 163—164°. Schwer löslich. Bräunt sich an der Luft. — $C_{21}H_{18}N_4 + HCl + H_2O$. Nadelbüschel (aus Salzsäure). F: 145°. — $C_{21}H_{18}N_4 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 95—96°. — Pikrat $C_{21}H_{18}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 196—197° (Zers.).

β-Naphthyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, β-Naphthyl-thiourethan $C_{13}H_{13}ONS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphthylsenföl (S. 1297) und absol. Alkohol bei 130° (COSINER, *B.* **14**, 62). — Nadeln, Prismen oder Blättchen. F: 96—97° (C.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol; löslich in Alkalien (C.). — Gibt beim Eintragen der alkal. Lösung in eine 4%ige Kaliumferricyanidlösung das Äthoxy-naphthothiazol nebenstehender Formel (Syst. No. 4225) (JACOBSON, KLEIN, *B.* **26**, 2365). — $AgC_{13}H_{12}ONS$. Käsiger Niederschlag.

[Formel: Naphthothiazol-Ring mit S und N, $C \cdot O \cdot C_2H_5$]

β-Naphthyl-thiocarbamidsäure-S-[β-carboxy-äthyl]-ester, β-Naphthylcarbamidsäure-Derivat der β-Mercapto-propionsäure $C_{14}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). In Alkohol weniger löslich als das isomere α-Naphthylderivat (S. 1241) (LANGLET, *Öf. Sv.* **1892**, 311).

β-Naphthyl-thioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Man setzt salzsaures β-Naphthylamin mit Kaliumrhodanid um und erhitzt das entstandene rhodanwasserstoffsaure β-Naphthylamin längere Zeit auf 100° (COSINER, *B.* **14**, 61). — Man behandelt das aus β-Naphthylamin mit CS_2 in wäßrig-alkoholischem Ammoniak erhaltene Produkt mit überschüssigem $PbCO_3$ (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 381). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180° (C.), 186° (HECTOR, *B.* **23**, 362). Schwer löslich in den üblichen Solvenzien (C.). — Gibt in alkoh. Lösung mit angesäuerter H_2O_2-Lösung 3.5-Diimino-2.4-di-β-naphthyl-1.2.4-thiodiazol-tetrahydrid-(2.3.4.5) $HN:C\langle{N(C_{10}H_7) \cdot S \atop N(C_{10}H_7) \cdot C:NH}$ (Syst. No. 4560) (HECTOR, *B.* **23**, 362; vgl. *B.* **25** Ref., 799).

N-[d-sek.-Butyl]-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{15}H_{18}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl (Bd. IV, S. 161) und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 63). — Krystalle. F: 120°. $[\alpha]_D^{20}$: + 26,17° (in n/8-alkoholischer Lösung), +30,04° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N-Phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl (S. 453) und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (MAINZER, *B.* **15**, 1417). — Blättchen (aus Alkohol oder Isoamylacetat). F: 157° (M.), 165° (FREUND, WOLF, *B.* **25**, 1468), 182—183° (unscharf) (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 374; vgl. WH., *Am. Soc.* **23**, 224, 226). Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und in heißem Eisessig (F., Wo.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—150° in Anilin, β-Naphthylamin, Phenylsenföl und β-Naphthylsenföl (M.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und β-Naphthylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 2091). — F: 124,5—125° (BILLETER, RIVIER, *B.* **37**, 4326).

N-Äthyl-N-phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylanilin und β-Naphthylsenföl (B., R., *B.* **37**, 4326). — Tafeln. F: 128,5—129°.

N-o-Tolyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolylsenföl (S. 813) und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (MAINZER, *B.* **15**, 1418). — F: 193—194°. — Wird von konz. Salzsäure bei 150° zerlegt in o-Toluidin, β-Naphthylamin, o-Tolylsenföl, β-Naphthylsenföl.

N-p-Tolyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolylsenföl und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (M., *B.* **15**, 1419). — Blättrig-krystallinische Masse. F: 163—164°. Verhalten gegen Salzsäure wie bei der o-Tolyl-Verbindung.

N-Benzyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **59**, 559). — Glimmerartige Tafeln (aus Alkohol). F: 165—166° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Benzol.

N-[4-Äthyl-phenyl]-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthyl-anilin (S. 1090) und β-Naphthylsenföl in alkoh. Lösung (MAINZER, *B.* **16**, 2022). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 158—159°. Mäßig löslich in heißem Alkohol und Äther. — Verhält sich beim Kochen mit konz. Phosphorsäure wie N-Phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff (S. 1294) beim Kochen mit Salzsäure.

N-[4-tert.-Butyl-phenyl]-N'-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{21}H_{22}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. Zur Konstitution der Butylgruppe vgl. SENKOWSKI, *B.* **24**, 2974. — *B.* Aus 4-tert.-Butyl-anilin und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (MAINZER, *B.* **16**, 2026). — Blätter (aus Alkohol). F: 152° (oder 160°?) (M.). Mäßig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in warmem Chloroform (M.).

N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus überschüssigem Schwefelkohlenstoff, β-Naphthylamin, Alkohol und etwas Kali (COSINER, *B.* **14**, 61). Bei 14-stdg. Erhitzen von 50 g Schwefelkohlenstoff und 100 g β-Naphthylamin in 500 g absol. Alkohol am Rückflußkühler auf ca. 75° (EVERS, *B.* **21**, 963). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des β-naphthyl-dithiocarbamidsauren Ammoniums (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 381). — *Darst.* Man erhitzt 1—2 Stdn. β-Naphthylamin mit CS_2 und Alkohol in Gegenwart von Schwefel (HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246). — Blättchen (aus heißem Nitrobenzol). F: 192—193° (POZZI-ESCOT, *C. r.* **139**, 451), 193° (C.), 203° (korr.) (Ev.). Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther (Ev.). — Zerfällt bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° in β-Naphthyl-thioharnstoff und β-Naphthylamin (GERHARDT, *B.* **17**, 3045).

N-β-Naphthyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Schmelzen von N-β-Naphthyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 1297) (HUGERSHOFF, KÖNIG, *B.* **63**, 3032). — Prismen (aus Alkohol). F: 158°. Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in β-Naphthyl-thioharnstoff und Essigsäure.

N-β-Naphthyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-β-Naphthyl-thioharnstoff-N'-carbonsäuremethylester, a-β-Naphthyl-monothioallophansäure-methylester [1]) $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und β-Naphthylamin in Lösung (DORAN, *Soc.* **79**, 909). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 184° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich in kaltem Benzol, unlöslich in Wasser.

N-β-Naphthyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N-β-Naphthyl-thioharnstoff-N'-carbonsäureäthylester, a-β-Naphthyl-monothioallophansäure-äthylester [1]) $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und β-Naphthylamin in Benzol (DORAN, *Soc.* **69**, 329). — Tafeln (aus Alkohol). F: 155° bis 155,5°. Etwas leichter löslich als die isomere α-Naphthyl-Verbindung (S. 1243).

Dithioallophansäure-β-naphthylamid, ω-β-Naphthyl-dithiobiuret $C_{10}H_{11}N_3S_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff)

SC—S—S
HN——C:NH

(Syst. No. 4445) und β-Naphthylamin bei 120—130° (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 345). — Weißes Pulver (aus Eisessig). F: 245°.

S-Benzyl-N-β-naphthyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_{19}H_{15}N_3S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5){:}N \cdot CN$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N{:}C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-β-Naphthyl-dithiobiuret, 3 Mol.-Gew. Benzylchlorid, wenig Alkohol und 3 Mol.-Gew. NaOH beim Kochen (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 349). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 201°.

N-β-Naphthyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-β-Naphthyl-pseudothiohydantoinsäure $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N{:}C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von chloressigsaurem Ammonium und β-Naphthyl-thioharnstoff in alkoh. Lösung (JOHNSON, WALBRIDGE, *Am. Soc.* **25**, 487). — Amorph. Schmilzt zwischen 195° und 230°, je nach Art des Erhitzens. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-β-Naphthyl-N'-acetyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-β-Naphthyl-N'-acetyl-pseudothiohydantoinsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C({:}N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N{:}C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Thioessigsäure auf „labiles β-Naphthylpseudothiohydantoin"

H_2C——S
$OC \cdot N(C_{10}H_7)$ >C:NH

(Syst. No. 4298) (JOHNSON, WALBRIDGE, *Am. Soc.* **25**, 486). — F: 167—173° (Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

β-Naphthyl-dithiocarbamidsäure $C_{11}H_9NS_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS_2H$. Das Ammoniumsalz entsteht beim Schütteln von β-Naphthylamin mit CS_2 und alkoholisch-wäßrigem

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. DIXON, *Soc.* **75**, 392.

Ammoniak (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 381). — Die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes scheidet beim Erhitzen N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff ab (H., B.). Liefert in wäßr. Lösung mit (etwas mehr als) 1 Mol.-Gew. $PbCO_3$ β-Naphthyl-thioharnstoff, mit 2 Mol.-Gew. $PbCO_3$ in Gegenwart von Alkali β-Naphthylcyanamid (H., B.). — $Ba(C_{11}H_8NS_2)_2$. Blättchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol (LOSANITSCH, *B.* **24**, 3028). — $Ni(C_{11}H_8NS_2)_2$. Glänzende braungelbe Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (L.).

β-Naphthyl-dithiocarbamidsäure-carbäthoxymethylester $C_{15}H_{15}O_2NS_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigester und β-naphthyldithiocarbamidsaurem Ammonium in Alkohol unter Eiskühlung (WAGNER, *M.* **27**, 1239). — Wetzsteinförmige Nadeln (aus Alkohol). F: 83°.

N-Methyl-N'-phenyl-N-β-naphthyl-harnstoff $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und Methyl-β-naphthyl-amin (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3141). — F: 133—134°.

Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-äthylester, Phenyl-β-naphthyl-urethan $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid, gelöst in Alkohol, und Natriumäthylat (PASCHKOWETZKY, *B.* **24**, 2919). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in kaltem Benzol.

Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-phenylester $C_{23}H_{17}O_2N = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und Natriumphenolat (PASCHKOWETZKY, *B.* **24**, 2919). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. 1 Tl. löst sich bei 17° in 278 Tln. 96%igem Alkohol und in 43,4 Tln. Benzol. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in kaltem Eisessig.

Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-phenyl-β-naphthyl-amid $C_{17}H_{12}ONCl = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthylamin, gelöst in Benzol, und Phosgen, gelöst in Toluol (KYM, *B.* **23**, 425). — Blättchen (aus Alkohol). F: 101° bis 102°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

N-Phenyl-N-β-naphthyl-harnstoff $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid mit alkoh. Ammoniak auf 130—135° (KYM, *B.* **23**, 425). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

N.N'-Diphenyl-N-β-naphthyl-harnstoff $C_{23}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid in Chloroform mit Anilin im geschlossenen Rohr bei 130° (KYM, *B.* **23**, 426). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132—133°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Eisessig, leicht in Benzol. — Beim Kochen mit Anilin entstehen N.N'-Diphenyl-harnstoff und Phenyl-β-naphthylamin.

Triphenyl-β-naphthyl-harnstoff $C_{29}H_{22}ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und Diphenylamin bei 200—240° (PASCHKOWETZKY, *B.* **24**, 2922). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol.

N.N'-Diphenyl-N.N'-di-β-naphthyl-harnstoff $C_{33}H_{24}ON_2 = [C_{10}H_7\cdot N(C_6H_5)]_2CO$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und Phenyl-β-naphthylamin bei 240° bis 260° (PASCHKOWETZKY, *B.* **24**, 2920). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 185—186°. Destilliert fast unzersetzt oberhalb 460°. 1 Tl. löst sich bei 18,5° in 102 Tln. Alkohol von 96% und in 17 Tln. Benzol. Schwer löslich in kaltem Äther. — Konz. Salzsäure spaltet bei 240—250° in Phenyl-β-naphthylamin, Anilin, β-Naphthol und CO_2. Konz. Kalilauge ist bei 240—250° ohne Einwirkung.

Di-β-naphthyl-carbamidsäure-methylester, Di-β-naphthyl-urethylan $C_{22}H_{17}O_2N = (C_{10}H_7)_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Dinaphthylamin und Chlorameisensäuremethylester bei 150—160° (RIS, *B.* **20**, 2620). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Krystallisiert aus Benzol, mit ½ Mol. Benzol, in Warzen, die bei ca. 94° das Benzol verlieren und dann bei 113—114° schmelzen. Destilliert fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Di-β-naphthyl-carbamidsäure-geranylester $C_{31}H_{31}O_2N = (C_{10}H_7)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und überschüssigem Geraniol (Bd. I, S. 457) in Gegenwart von Pyridin bei 5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 12). — Krystalle (aus Aceton). F: 105—107°.

Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-di-β-naphthyl-amid $C_{21}H_{14}ONCl = (C_{10}H_7)_2N\cdot COCl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β.β-Dinaphthylamin in benzolischer und Phosgen in toluolischer Lösung (KYM, *B.* **23**, 428, 1540; KÜHN, LANDAU, *B.* **23**, 811, 2162). Aus β.β-Dinaphthylamin und Phosgen in Chloroform (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] **56**, 12). — Blumenkohlartige Masse (aus Benzol + Alkohol). F: 173° (KYM), 172—173° (unkorr.) (KÜHN, L.), 151° (E., H.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in Benzol (KYM).

N.N-Di-β-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = (C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und alkoh. Ammoniak bei 140° (KYM, *B.* **23**, 428). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

N-Phenyl-N'.N'-di-β-naphthyl-harnstoff $C_{27}H_{20}ON_2 = (C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β-Dinaphthylamin und Phenylisocyanat (GEBHARDT, *B.* **17**, 3939). Aus Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und Anilin in Chloroform bei 130° (KYM, *B.* **23**, 429). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (G.), 181—182° (K.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (G.; K.). — Beim Kochen mit Anilin entstehen β.β-Dinaphthylamin und N.N'-Diphenyl-harnstoff (K.).

N.N-Diphenyl-N'.N'-di-β-naphthyl-harnstoff $C_{33}H_{24}ON_2 = (C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3 g Diphenylcarbamidsäurechlorid und 3,5 g β.β-Dinaphthylamin bei 200—220° oder aus Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und Diphenylamin bei 260° (PASCHKOWETZKY, *B.* **24**, 2923). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 103—104°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

Phenyl-tri-β-naphthyl-harnstoff $C_{37}H_{26}ON_2 = (C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot N(C_{10}H_7) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid und Phenyl-β-naphthylamin bei 240—260° (PASCHKOWETZKY, *B.* **24**, 2924). — Kryställchen (aus Eisessig). F: 168°. 1 Tl. löst sich bei 16° in 109,5 Tln. Alkohol von 96%, und in 22 Tln. Benzol. Schwer löslich in Äther, leichter in Eisessig.

Tetra-β-naphthyl-harnstoff $C_{41}H_{28}ON_2 = (C_{10}H_7)_2N \cdot CO \cdot N(C_{10}H_7)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 g β.β-Dinaphthylamin mit 2,5 g Di-β-naphthyl-carbamidsäure-chlorid auf 240—260°; man löst die Schmelze in siedendem Xylol und löst die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle in siedendem Benzol; beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die erkaltete Benzollösung wird unangegriffenes β.β-Dinaphthylamin gefällt (KYM, *B.* **23**, 1542). — Nädelchen (aus viel siedendem Alkohol). F: 294—295° (KYM), 287—288° (unkorr.) (KÜHN, LANDAU, *B.* **23**, 2162). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol (KYM).

N-β-Naphthyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, *Am.* **27**, 270. — *B.* Durch Erwärmen von β-Naphthylthioharnstoff (S. 1294) mit Eisessig (HUGERSHOFF, KÖNIG, *B.* **33**, 3032). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°; ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (H., K., *B.* **33**, 3032). — Wird durch Erwärmen mit Natronlauge zu β-Naphthyl-thioharnstoff und Essigsäure verseift; nebenher entstehen Spuren von Rhodanwasserstoff (H., K., *B.* **33**, 3034).

β-Naphthylisocyanat, β-Naphthylcarbonimid $C_{11}H_7ON = C_{10}H_7 \cdot N:CO$. *B.* Aus β-Naphthylamin und überschüssigem Phosgen (VITTENET, *Bl.* [3] **21**, 958). — Blättchen. F: 55—56°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Kohlensäure-bis-β-naphthylimid, Di-β-naphthyl-carbodiimid $C_{21}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C:N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Eintragen von HgO in ein siedendes Gemisch aus N.N'-Di-β-naphthylthioharnstoff und Benzol (HUHN, *B.* **19**, 2406). — Körner (aus Benzol + Äther). F: 145° bis 146°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in heißem Benzol.

β-Naphthylisothiocyanat, β-Naphthylsenföl $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7 \cdot N:CS$. *B.* Bei der Destillation von N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff mit P_2O_5 (COSINER, *B.* **14**, 61). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63° (C.). Sehr leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol (C.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 220—230° das Thion-naphthothiazolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4281) (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* **24**, 1408).

S-Methyl-N.N'-di-β-naphthyl-isothioharnstoff $C_{22}H_{18}N_2S = C_{10}H_7 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen Methyljodid und N.N'-Di-β-naphthylthioharnstoff mit der fünffachen Menge 96%igem Alkohol 5 Stdn. lang, unter Druck, auf 80°; man schüttelt das Produkt mit Wasser und filtriert in verd. Ammoniak (EVERS, *B.* **21**, 967). — Nadeln. F: 110°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Äther. — $2C_{22}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Kryställchen. Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne zu schmelzen.

S-Äthyl-N.N'-di-β-naphthyl-isothioharnstoff $C_{23}H_{20}N_2S = C_{10}H_7 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (EVERS, *B.* **21**, 968). — Nadeln. F: 106°. Unbeständig. — $2C_{23}H_{20}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 155°, ohne zu schmelzen.

S-Propyl-N.N'-di-β-naphthyl-isothioharnstoff $C_{24}H_{22}N_2S = C_{10}H_7 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog den beiden vorhergehenden Verbindungen; man krystallisiert vorsichtig aus gelinde erwärmtem Alkohol um (EVERS, *B.* **21**, 968). — Nadeln. F: 65° bis 66°. Unbeständig. — $2C_{24}H_{22}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 120°, ohne zu schmelzen.

Äthyl - phenyl - dithiocarbamidsäure - [β - naphthylimino - äthylanilino - methyl] - ester $C_{28}H_{27}N_3S_2 = \frac{C_{10}H_7 \cdot N}{(C_2H_5)(C_6H_5)N} > C \cdot S \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn man Äthyl-phenyl-thiocarbamidsäure-chlorid (S. 424) und N-Äthyl-N-phenyl-N'-β-naphthyl-thioharnstoff (S. 1294) in Chloroform löst und längere Zeit stehen läßt; man zersetzt das Hydrochlorid durch Anilin in alkoh. Lösung (BILLETER, *B.* **26**, 1687; BILLETER, RIVIER, *B.* **37**, 4320, 4321). — Gelbe Tafeln. F: 127,5—128°.

[β - Naphthylamin - N.N - bis - thiocarbonsäure] - bis - äthylanilid, ω.ω' - Diäthyl - ω.ω'-diphenyl-me-β-naphthyl-dithiobiuret $C_{28}H_{27}N_3S_2 = C_{10}H_7 \cdot N[CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Kochen in Alkohol (B., R., *B.* **37**, 4321). — Gelbe Krystalle. F: 130—130,5°.

β-Naphthylaminoessigsäure, N-β-Naphthyl-glycin $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Chloressigsäure (JOLLES, *B.* **22**, 2373; vgl. BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 2005, 2008). — Krystalle (aus Wasser). F: 133—136° (BI., HAU., *B.* **23**, 2005), 134—135° (J.); leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (J.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,0 \times 10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 643). — Geht beim allmählichen Erhitzen im Wasserstoffstrom bis auf 220° in 1.4-Di-β-naphthyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) über (BI., HAU., *B.* **23**, 2005). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf 150° entsteht N-β-Naphthyl-N-acetyl-glycin (s. u.) (BI., HAU., *B.* **25**, 2298). Verwendung von N-β-Naphthyl-glycin bei der Darstellung von Disazofarbstoffen: KINZLBERGER & Co., D. R. P. 74775; *Frdl.* **3**, 707.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 99 g β-Naphthylamin und 50 g Chloressigsäureäthylester mit 45 g wasserfreier Soda am Rückflußkühler bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2296). — Nadeln (aus Äther). F: 88°. Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol.

Amid $C_{12}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin und Chloracetamid (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **29**, 967). — F: 164—165°.

Nitril, Cyanmethyl-β-naphthylamin $C_{12}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus „methyl-β-naphthylamin-ω-sulfonsaurem Natrium" (S. 1280) und KCN in Wasser bei 50° (BUCHERER, D. R. P. 157840; *C.* **1905**, 316; B., SCHWALBE, *B.* **39**, 2809; vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4082). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (B.), 102—104° (B., SCH.).

[Methyl-β-naphthylamino]-essigsäure-nitril, Methyl-cyanmethyl-β-naphthylamin $C_{13}H_{12}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Dimethyl-β-naphthylamin und Jodacetonitril auf dem Wasserbade, neben Trimethyl-β-naphthyl-ammoniumjodid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2141). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76°. Unlöslich in verd. Säure.

[Acetyl-β-naphthylamino]-essigsäure, N-β-Naphthyl-N-acetyl-glycin $C_{14}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von N-β-Naphthyl-glycin mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf 150° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2298). — Nadeln (aus Chloroform). F: 172°; schwer löslich in Ligroin, CS_2 und Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,41 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 643).

β-Naphthyliminodiessigsäure $C_{14}H_{13}O_4N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen einer mit Soda neutralisierten wäßr. Lösung von N-β-Naphthyl-glycin mit Chloressigsäure auf 130—150° (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 2008). — Krystalle. Zersetzt sich bei 182°; löslich in Alkohol, Aceton und Äthylenbromid, schwer löslich in Äther, Chloroform und Xylol, unlöslich in Ligroin und Benzol (B., H.). Die Lösungen fluorescieren intensiv blauviolett (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,46 \times 10^{-3}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 645).

Glykolsäure-β-naphthylamid $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin und Polyglykolid $(C_2H_2O_2)_x$ (Syst. No. 2759) (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 68). — Nadeln (aus Aceton). F: 138°. Sehr leicht löslich in Äther, heißem Eisessig und heißem Aceton, leicht in heißem Wasser, heißem Alkohol und heißem Benzol, sehr wenig in Ligroin, kaltem Wasser und kaltem Benzol. — Liefert mit PCl_5 Phosphoryl-tris-[glykolsäure-β-naphthylamid]. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht β-Acetnaphthalid.

Phosphoryl-tris-[glykolsäure-β-naphthylamid] $C_{36}H_{30}O_7N_3P = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)_3PO$. *B.* Aus Glykolsäure-β-naphthylamid und PCl_5 in Benzol (B., W., *A.* **279**, 69). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 192—196°. Schwer löslich in Wasser, in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, CS_2, löslich in heißem Alkohol und kaltem Aceton.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-β-naphthylamid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-β-naphthylamid $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man ver-

setzt eine kalte Lösung von 20 g Chloressigsäure in 300—400 ccm Wasser mit 20 g β-Naphthylamin in wenig heißem Alkohol, gibt 25 g Kaliumrhodanid hinzu, erhitzt zum Sieden und kühlt rasch ab (FRERICHS, WILDT, *A.* **360**, 116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186° (Zers.). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

Dithiodiglykolsäure-bis-β-naphthylamid $C_{24}H_{20}O_2N_2S_2 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Man löst [Carbaminyl-thioglykolsäure]-β-naphthylamid in 10%igem Ammoniak und versetzt die warme Lösung mit überschüssigem H_2O_2 (F., W., *A.* **360**, 117). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204—205°. Schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit 25%iger Natronlauge Monothiooxalsäure-bis-β-naphthylamid (S. 1289).

α-[β-**Naphthylamino]-propionsäure, N-β-Naphthyl-alanin** $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 46 g α-Brom-propionsäure mit 86 g β-Naphthylamin und 1 l Wasser (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 2311). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171° (geringe Zers.). Unlöslich in CS_2 und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Spaltet bei der Destillation CO_2 ab unter Bildung von Äthyl-β-naphthylamin.

Äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 25 g α-Brom-propionsäure-äthylester mit 39,5 g β-Naphthylamin auf 165° (B., H., *B.* **25**, 2310). — Prismen (aus Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Ligroin und kaltem Eisessig.

α-[**Acetyl-β-naphthylamino]-propionsäure, N-β-Naphthyl-N-acetyl-alanin** $C_{15}H_{15}O_3N = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3 g α-[β-Naphthylamino]-propionsäure mit 10 ccm Acetylchlorid am Rückflußkühler (B., H., *B.* **25**, 2313). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 199—200°. Unlöslich in Ligroin und CS_2, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform in der Wärme.

Milchsäure-β-naphthylamid $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Milchsäure (Bd. III, S. 268) oder Lactid (Syst. No. 2759) mit β-Naphthylamin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 98). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer löslich in kaltem Benzol, Ligroin, CS_2.

α-**Phenoxy-propionsäure-β-naphthylamid** $C_{19}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-β-naphthylamid und Natriumphenolat in Xylol (BISCHOFF, FEIGIN, *B.* **34**, 1852). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 117°. Löslich in organischen Solvenzien, besonders in Benzol.

α-**Benzoyloxy-propionsäure-β-naphthylamid, Benzoylmilchsäure-β-naphthylamid** $C_{20}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Milchsäure-β-naphthylamid und Benzoylchlorid (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 99). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 177°. Schwer löslich in CS_2 und Ligroin, leicht in Chloroform, Aceton, heißem Benzol und heißem Eisessig.

α-[β-**Naphthylamino]-buttersäure** $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure und β-Naphthylamin beim Erhitzen mit Wasser (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2324). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (geringe Zers.). Löslich in Aceton, Eisessig, absol. Alkohol, schwer löslich in Äther, Chloroform, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Äthylester $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 25 g α-Brom-buttersäureäthylester mit 36,6 g β-Naphthylamin auf 165° (B., M., *B.* **25**, 2324). — Prismen (aus Alkohol). F: 69°. Kp_{43}: 264°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich.

α-**Oxy-buttersäure-β-naphthylamid** $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge (neben β.β-Dinaphthylamin) beim 1-stdg. Schmelzen von 14,3 g β-Naphthylamin mit 10 g α-Oxy-buttersäure (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 107). — Tafeln (aus Wasser). F: 126°. In der Wärme leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

α-**Phenoxy-buttersäure-β-naphthylamid** $C_{20}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-β-naphthylamid und Natriumphenolat in Toluol (BISCHOFF, FEIGIN, *B.* **34**, 1852). — Blättchen. F: 117°.

α **oder** β-[β-**Naphthylamino]-isobuttersäure** $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 86 g β-Naphthylamin und 50 g α-Brom-isobuttersäure beim Erhitzen mit Wasser (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2349). Durch Verseifen des α-[β-Naphthylamino]-isobuttersäure-nitrils (S. 1300) mit konz. Salzsäure (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1009). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Aceton und in heißem Alkohol, schwer in CS_2, Benzol und kaltem Chloroform, unlöslich in Ligroin (BI., M.).

α **oder** β**-[**β**-Naphthylamino]-isobuttersäure-äthylester** $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 200 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit 146 g β-Naphthylamin und 54 g wasserfreier Soda auf 170° (B., M., *B.* **25**, 2348). — Prismen (aus Alkohol). F: 58°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Wasser.

α **oder** β**-[**β**-Naphthylamino]-isobuttersäure-amid** $C_{14}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. MULDER, *R.* **26**, 180. — *B.* Durch Verseifen des α-[β-Naphthylamino]-isobuttersäurenitrils (s. u.) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1009). — Blättchen. F: 168—169°. Löslich in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Die alkoh. Lösung fluoresciert wie die des β-Naphthylamins. Bräunt sich an der Luft, ohne seinen Schmelzpunkt zu ändern.

α**-[**β**-Naphthylamino]-isobuttersäure-nitril, [**α**-Cyan-isopropyl]-**β**-naphthylamin** $C_{14}H_{14}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. MULDER, *R.* **26**, 180. — *B.* Aus salzsaurem β-Naphthylamin, Cyankalium und Aceton in Ligroin (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1008). Aus β-Naphthylamin und Acetoncyanhydrin (B., G.). — Krystallpulver (aus Äther + Ligroin). F: 106—107°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Salzsäure die α oder β-[β-Naphthylamino]-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 188° (S. 1299).

α **oder** β**-[Acetyl-**β**-naphthylamino]-isobuttersäure** $C_{16}H_{17}O_3N = C_{10}H_7\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α oder β-[β-Naphthylamino]-isobuttersäure mit Acetylchlorid in der Kälte oder mit Essigsäureanhydrid bei 210° (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **25**, 2349). — Warzen (aus Benzol), Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 188°. Unlöslich in Ligroin; schwer löslich in CS_2 und kaltem Benzol, sonst leicht löslich. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,2\times10^{-5}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 650).

α**-Oxy-isobuttersäure-**β**-naphthylamid** $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Entsteht, neben α-Äthoxy-isobuttersäure-β-naphthylamid (s. u.) und α-[(α-Äthoxy-isobutyryl)-β-naphthylamino]-isobuttersäure-β-naphthylamid (S. 1306) aus α-Brom-isobuttersäure-β-naphthylamid und alkoh. Kali (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2930). — Blättchen. F: 157—159°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — $KC_{14}H_{14}O_2N$.

α**-Äthoxy-isobuttersäure-**β**-naphthylamid** $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln; F: 50°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2930).

α**-Phenoxy-isobuttersäure-**β**-naphthylamid** $C_{20}H_{19}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-β-naphthylamid und Natriumphenolat in Xylol beim Kochen (BISCHOFF, FEIGIN, *B.* **34**, 1853). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157,5°.

α**-Phenoxy-isovaleriansäure-**β**-naphthylamid** $C_{21}H_{21}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-β-naphthylamid und Natriumphenolat in Toluol beim Kochen (B., F., *B.* **34**, 1853). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 128°. Löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol.

β**-[**β**-Naphthylamino]-crotonsäure-äthylester** $C_{16}H_{17}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-[β-Naphthylimino]-buttersäure-äthylester $C_{10}H_7\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, S. 1302.

β**-[**β**-Naphthylamino]-crotonsäure-nitril** $C_{14}H_{12}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CN$ ist desmotrop mit β-[β-Naphthylimino]-buttersäure-nitril $C_{10}H_7\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$, S. 1302.

2-Oxy-benzoesäure-β**-naphthylamid, Salicylsäure-**β**-naphthylamid** $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von PCl_3 auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin und Salicylsäure bei 100° (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 445). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (korr.). Löslich in Alkohol. — $NaC_{17}H_{12}O_2N+5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch warmes Wasser hydrolysiert.

4-Methoxy-thiobenzoesäure-β**-naphthylamid, Thioanissäure-**β**-naphthylamid** $C_{18}H_{15}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol (Bd. VI, S. 138) und β-Naphthylsenföl in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 592). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 158—159°.

4-Äthoxy-thiobenzoesäure-β**-naphthylamid** $C_{19}H_{17}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 148° bis 149° (G., *J. pr.* [2] **59**, 592).

α**-Oxy-phenylessigsäure-**β**-naphthylamid, Mandelsäure-**β**-naphthylamid** $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von inakt. Mandelsäure (Bd. X, S. 197) mit β-Naphthylamin (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 129). —

Blättchen (aus Alkohol). F: 189°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Ligroin, CS_2, kaltem Chloroform, Alkohol und Benzol.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-β-naphthylamid $C_{21}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Man schmilzt 30 g 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) und 30 g β-Naphthylamin zusammen, tropft nach teilweisem Erkalten 15 g $POCl_3$ hinzu, erhitzt dann bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung auf 210—220°, läßt erkalten, kocht die pulverisierte Schmelze mit HCl-haltigem Wasser aus, zieht dann mit verd. Natronlauge aus und fällt die filtrierte alkal. Lösung mit Salzsäure; der Niederschlag wird durch verd. Sodalösung von sauren Bestandteilen befreit und dann aus Aceton + Wasser umkrystallisiert (STROHBACH, *B.* **34**, 4152). — *Darst.* Man schmilzt 28 g 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit 20 g β-Naphthylamin zusammen, fügt zur erkalteten Schmelze 15 g $POCl_3$, erhitzt auf 180—200°, bis die HCl-Entwicklung beendet ist, kocht die zerkleinerte Schmelze mit Wasser aus und krystallisiert aus Pyridin + Wasser um (ST.). — Blättchen (aus Pyridin + Wasser). F: 243—244°. Löslich in Pyridin, Eisessig, Aceton, schwer löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Benzol. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalien. — Wird durch Kochen in alkoholisch-alkalischen Lösungen allmählich verseift.

β-Naphthylaminomalonsäure $C_{13}H_{11}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chlor- oder Brom-malonsäure mit β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (BLANK, D. R. P. 95268; *Frdl.* **5**, 404). — F: 111° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser.

Diäthylester $C_{17}H_{19}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 2 Mol.-Gew. in Alkohol gelöstem β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Brommalonsäurediäthylester auf dem Wasserbad (BLANK, *B.* **31**, 1816; D. R. P. 95268; *Frdl.* **5**, 405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Leicht löslich. — Geht beim Erhitzen auf 230° in den Ester $C_{10}H_6 <\begin{smallmatrix} C(OH) \\ NH \end{smallmatrix}> C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3344) über.

[β-Naphthylamino]-bernsteinsäure, N-β-Naphthyl-asparaginsäure $C_{14}H_{13}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Diäthylesters (s. u.) (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 970). — F: 189° (Zers.). — $Na_2C_{14}H_{11}O_4N$. — $CaC_{14}H_{11}O_4N$. — $BaC_{14}H_{11}O_4N$.

Diäthylester $C_{18}H_{21}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. Brombernsteinsäure-diäthylester auf dem Wasserbade (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 969, 970). — Öl. Kp_{18-20}: 108° (Zers.). D^{19}: 1,032.

[l-Äpfelsäure]-bis-β-naphthylamid, N.N'-Di-β-naphthyl-l-malamid $C_{24}H_{20}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. l-Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) auf 150—160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* **23**, 2046). — Krystalle (aus Anilin). F: 260—263°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[β-Naphthylamino]-methyl-malonsäure-äthylester-nitril, α-[β-Naphthylamino]-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von α-Cyan-milchsäureäthylester (Bd. III, S. 441) mit β-Naphthylamin (GERSON, *B.* **19**, 2969). — Kleine Rosetten. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Gallussäure-β-naphthylamid $C_{17}H_{13}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Man trägt trocknes Tannin (Syst. No. 4776) in die 3-fache Menge von geschmolzenem β-Naphthylamin ein (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 53315; *Frdl.* **2**, 171). — Körnige Krystalle. F: 216°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther und Toluol.

[d-Weinsäure]-mono-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-d-tartramidsäure $C_{14}H_{13}O_5N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt d-Weinsäure (Bd. III, S. 481) mit β-Naphthylamin und erwärmt das Reaktionsprodukt mit wäßr. Kalilauge (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1240). — Schmilzt, in ein auf 180—185° vorgewärmtes Bad gebracht, sofort, wird wieder fest und schmilzt dann bei 220°. — Anilinsalz $C_{14}H_{13}O_5N + C_6H_7N$. *B.* Aus d-Weinsäure-mono-β-naphthylamid und Anilin in Alkohol (T., B.). Krystalle. F: 172—174°.

[d-Weinsäure]-anilid-β-naphthylamid (?), N-Phenyl-N'-β-naphthyl-d-tartramid (?) $C_{20}H_{18}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Beim Schmelzen von tartranilsaurem β-Naphthylamin (S. 1272) oder von N-β-naphthyl-tartramidsaurem Anilin (T., B., *Am. Soc.* **31**, 1241). — Krystalle. F: 240—242°.

[d-Weinsäure]-bis-β-naphthylamid, N.N'-Di-β-naphthyl-d-tartramid $C_{24}H_{20}O_4N_2$ = $[C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin mit 1 Mol.-Gew. d-Weinsäure allmählich bis auf 185° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 150). Durch 6-stdg. Erhitzen von d-Weinsäure mit β-Naphthylamin auf 160—170° (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1359). — Platten (aus Pyridin); Blättchen (aus Anilin). F: 279° (F., S.), 280° (B., W.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B., W.; F., S.); leicht löslich in Pyridin; $[\alpha]_D^{20}$: +291° (in Pyridin, p = 1,339) (F., S.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid [Diacetyl-d-weinsäure]-bis-β-naphthylamid (s. u.) (B., W.). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzoyl-weinsäure-β-naphthylimid (Syst. No. 3241) und Benzoesäure-β-naphthylamid (B., W.).

[Diacetyl-d-weinsäure]-bis-β-naphthylamid $C_{28}H_{24}O_6N_2$ = $[C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Weinsäure]-bis-β-naphthylamid mit Essigsäureanhydrid auf 145° (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **278**, 151). — Nadeln (aus Eisessig). F: 240°. Schwer löslich, außer in Aceton und Eisessig.

Citronensäure-bis-β-naphthylamid $C_{26}H_{22}O_5N_2$ = $(C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Citronensäure-β-naphthylimid-β-naphthylamid

$C_{10}H_7 \cdot N<{CO-CH_2 \atop CO-C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7}$ (Syst. No. 3372) mit überschüssigem konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150—160° (HECHT, *B.* **19**, 2615). — Gelbliche mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Unlöslich in Wasser. — $AgC_{26}H_{21}O_5N_2$. Ziemlich beständig an der Luft.

Citronensäure-tris-β-naphthylamid $C_{36}H_{29}O_4N_3$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Citronensäure-β-naphthylimid-β-naphthylamid (Syst. No. 3372) mit 1 Mol.-Gew. β-Naphthylamin auf 150—170° (HECHT, *B.* **19**, 2615). — Mikroskopische Prismen. F: 215°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert.

α-[β-Naphthylimino]-propionsäure, Brenztraubensäure-β-naphthylimid $C_{13}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in absol. Äther (SIMON, *Bl.* [3] **13**, 336, 338). — F: 132°. Unlöslich in Äther und den meisten neutralen Lösungsmitteln.

β-[β-Naphthylimino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[β-Naphthylamino]-crotonsäure-äthylester** $C_{16}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester (Bd. III, S. 632) und β-Naphthylamin bei 100° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 532). — Prismen (aus Alkohol). F: 66°. Leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt bei 240° in Alkohol und das Oxymethylbenzochinolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3117).

β-[β-Naphthylimino]-buttersäure-nitril bezw. **β-[β-Naphthylamino]-crotonsäure-nitril** $C_{14}H_{12}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und β-Naphthylamin im verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 499, 501). — Blättchen. F: 172°.

Acetessigsäure-β-naphthylamid $C_{14}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Acetessigsäureäthylester auf 150—180°, neben β-[β-Naphthylimino]-buttersäure-β-naphthylamid (KNORR, *B.* **17**, 543; vgl. CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 532). — Nadeln (aus Wasser). F: 92° (K.). Liefert beim Aufkochen mit konz. Salzsäure das Oxymethylbenzochinolin (F: 286°) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3117) (K.).

β-[β-Naphthylimino]-buttersäure-β-naphthylamid bezw. **β-[β-Naphthylamino]-crotonsäure-β-naphthylamid** $C_{24}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol). F: 200° (KNORR, *B.* **17**, 543). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Kochen mit 4%iger Salzsäure in Naphthylamin und Acetessigsäure-β-naphthylamid; wendet man konz. Salzsäure an, so entsteht das Oxymethylbenzochinolin vom Schmelzpunkt 286°.

β-[β-Naphthylimino]-α-methyl-n-valeriansäure-nitril $C_{16}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus α-Propionyl-propionitril (Bd. III, S. 687) und β-Naphthylamin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **4**, 646). — Nadeln. F: 128°.

α-[β-Naphthylimino]-phenylessigsäure $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von benzoylameisensaurem β-Naphthylamin in heißem Benzol oder Chloroform (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 526). Beim Schütteln von benzoylameisensaurem β-Naphthylamin mit sehr wenig Methylalkohol (S., *A. ch.* [7] **9**, 527, 528). — Schmilzt bei 145°. — Zerfällt bei der Schmelztemperatur in CO_2 und Benzaldehyd-β-naphthylimid.

α-[β-Naphthylimino]-phenylessigsäure-nitril, β-Naphthylimid des Benzoylcyanids $C_{18}H_{12}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Oxydation von α-[β-Naphthylamino]-phenylessigsäurenitril (Syst. No. 1905) mit $KMnO_4$ (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3333). — Orangegelbe Stäbchen. F: 124°. Bei vermindertem Druck unzersetzt destillierbar, siedet aber bei gewöhnlichem Druck oberhalb 360° unter starker Zersetzung.

2-[β-Naphthyliminomethyl]-benzoesäure, Phthalaldehydsäure-β-naphthylimid bezw. **3-β-Naphthylamino-phthalid** $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot HC{<}{}^{O}_{C_6H_4}{>}CO$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) und β-Naphthylamin in Alkohol (GLOGAUER, *B.* **29**, 2038).

β-[β-Naphthylimino]-α-phenyl-propionsäure-nitril, α-[β-Naphthyliminomethyl]-benzylcyanid bezw. **β-[β-Naphthylamino]-α-phenyl-acrylsäure-nitril, α-[β-Naphthylaminomethylen]-benzylcyanid** $C_{19}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin (S. 1284) und Benzylcyanid bei 200° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1152). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 194°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

α-[β-Naphthyliminomethyl]-acetessigsäure-äthylester bezw. **α-[β-Naphthylaminomethylen]-acetessigsäure-äthylester** $C_{17}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin und Acetessigester, neben der folgenden Verbindung (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1151). — Farblose Klumpen (aus Ligroin). F: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3643).

α-[β-Naphthyliminomethyl]-acetessigsäure-β-naphthylamid bezw. **α-[β-Naphthylaminomethylen]-acetessigsäure-β-naphthylamid** $C_{25}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin und Acetessigester, neben der vorhergehenden Verbindung (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1151). — Hellgelbe Körner (aus Eisessig). F: 184°. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-β-naphthylamid (Syst. No. 3643).

β-Naphthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **β-Naphthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „β-Naphthylcamphoformenamincarbonsäure"** $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_{14}{<}{}^{CO}_{CH \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H}$ bezw. $C_8H_{14}{<}{}^{CO}_{C:C(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H}$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) mit ½ Mol.-Gew. β-Naphthylamin, 1 Mol.-Gew. NaOH und 95%igem Alkohol im Druckrohr auf 100° (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **23**, 222). Das β-Naphthylaminsalz (s. u.) entsteht beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäure mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin in Alkohol; man verseift es durch Natronlauge (J. B. TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 241). — Nadeln (aus Toluol). F: 173° (Zers.) (J. B. T., A. T.). Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das „β-Naphthylcamphoformenamin" (S. 1282) (J. B. T., H.). — β-Naphthylaminsalz $C_{22}H_{23}O_3N + C_{10}H_9N$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (Zers.) (J. B. T., H., *Am.* **34**, 241).

Äthylester $C_{24}H_{27}O_3N = C_8H_{14}{<}{}^{CO}_{CH \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$ bezw. $C_8H_{14}{<}{}^{CO}_{C:C(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Campheroxalsäureester und 2 Mol.-Gew. salzsaurem β-Naphthylamin mit etwas weniger als 2 Mol.-Gew. Kalilauge und 95%igem Alkohol bei 4-stdg. Erhitzen unter Druck auf 100° (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **23**, 227). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 174° (Zers.).

Oximinomalonsäure-bis-β-naphthylamid, Oxim des Mesoxalsäure-bis-β-naphthylamids $C_{23}H_{17}O_3N_3 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot OH$. *B.* Aus Malonsäure-bis-β-naphthylamid (S. 1289) und Nitrosylchlorid in Toluol (WHITELEY, *Soc.* **83**, 41). — Hellgelbe Platten (aus Essigsäure). F: 221° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, leicht in Benzol, Toluol, Essigsäure. — Kaliumsalz. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Das Ferrosalz ist dunkelblau.

Acetyloximinomalonsäure-bis-β-naphthylamid, Acetyloxim des Mesoxalsäure-bis-β-naphthylamids $C_{25}H_{19}O_4N_3 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Oximinomalonsäure-bis-β-naphthylamid (S. 1303) durch Acetylierung (WH., *Soc.* **83**, 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (Zers.).

β-Naphthyliminomethyl-malonsäure-dianilid bezw. **β-Naphthylaminomethylen-malonsäure-dianilid** $C_{26}H_{21}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH: C(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin (S. 1284) mit Malonsäuredianilid (S. 293) (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1149). — Hellgelbe Nadeln. F: 289°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

β-Naphthyliminomethyl-malonsäure-äthylester-nitril, β-[β-Naphthylimino]-α-cyan-propionsäure-äthylester bezw. **β-Naphthylaminomethylen-malonsäure-äthylester-nitril, β-[β-Naphthylamino]-α-cyan-acrylsäure-äthylester** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin und Cyanessigester (Bd. II, S. 585) bei 125° (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1152). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

β-Naphthyliminomethyl-malonsäure-äthylester-β-naphthylamid bezw. **β-Naphthylaminomethylen-malonsäure-äthylester-β-naphthylamid** $C_{26}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-formamidin und Malonester bei 150° (D., B., *Am. Soc.* **31**, 1149). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 172°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

β-Acetyl-glutarsäure-β-naphthylimid $C_{17}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CO}{>}N \cdot C_{10}H_7$ oder $HC{<}{CH_2 \cdot CO \cdot N(C_{10}H_7) \atop CH_2 \text{——} CO \text{——} O}{>}C \cdot CH_3$ oder $HC{<}{CH_2 \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7) \cdot O \atop CH_2 \text{——} CO \text{——} O}{>}C \cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin und β-Acetyl-glutarsäure-anhydrid (Bd. III, S. 809) auf 120° (EMERY, *A.* **295**, 120). — Weiße Blättchen. F: 186°.

β-[β-Naphthylimino]-benzylmalonsäure-diäthylester bezw. **β-[β-Naphthylamino]-benzalmalonsäure-diäthylester** $C_{24}H_{23}O_4N = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und Benzoesäure-β-naphthylimid-chlorid (S. 1287) (JUST, *B.* **19**, 986). — Krystalle. F: 140,5°. Sehr schwer löslich in Äther.

6-Oxy-5-methoxy-2-[β-naphthyliminomethyl]-benzoesäure bezw. **7-Oxy-6-methoxy-3-β-naphthylamino-phthalid** $C_{19}H_{15}O_4N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH{<}{O \atop C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Vermischen der kalten alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Methyläthernoropiansäure (Bd. X, S. 990) und 1 Mol.-Gew. β-Naphthylamin (LIEBERMANN, *B.* **29**, 2033). — Citronengelbe krystallinische Flocken. F: 225° (Zers.). Sehr wenig löslich in neutralen Mitteln. Löst sich sehr leicht in kalter Sodalösung.

5.6-Dimethoxy-2-[β-naphthyliminomethyl]-benzoesäure $C_{20}H_{17}O_4N = C_{10}H_7 \cdot N: CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz (s. u.) entsteht bei 1—2-tägigem Stehen des 6.7-Dimethoxy-3-β-naphthylamino-phthalids (s. u.) mit Sodalösung von 10—15%; man zerlegt es durch Essigsäure (LIEBERMANN, *B.* **29**, 181). — Krystalle. Zersetzt sich bei 195—200°. Bleibt, feucht aufbewahrt, einige Zeit in kalter Sodalösung löslich; beim Trocknen vermindert sich aber die Sodalöslichkeit infolge Überganges in die Phthalidform. — $NaC_{20}H_{16}O_4N$. Blättchen. Sehr leicht löslich in reinem Wasser.

6.7-Dimethoxy-3-β-naphthylamino-phthalid $C_{20}H_{17}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH{<}{O \atop C_6H_2(O \cdot CH_3)_2}{>}CO$. *B.* Aus Opiansäure und β-Naphthylamin in wenig Alkohol oder in Aceton oder auch in heißer wäßr. Lösung (LIEBERMANN, *B.* **29**, 180, 181). — Schuppen (aus Alkohol). F: 213° (L.). Fast unlöslich in Äther und heißem Wasser; die alkoh. Lösung fluoresciert blau (WEGSCHEIDER, *M.* **17**, 115). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (L.). Unlöslich in kalter Sodalösung; beim längeren Stehen mit 10 bis 15%iger Sodalösung erfolgt Übergang in das Natriumsalz der 5.6-Dimethoxy-2-[β-naphthyliminomethyl]-benzoesäure (s. o.) (L.).

5.6-Dimethoxy-2-[β-naphthyliminomethyl]-benzoesäure-methylester $C_{21}H_{19}O_4N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Opiansäuremethylester (Bd. X, S. 994) und β-Naphthylamin (LIEBERMANN, *B.* **29**, 182). — Blätter (aus Alkohol). F: 131°.

3-Brom-5.6-dimethoxy-2-[β-naphthyliminomethyl]-benzoesäure bezw. **4-Brom-6.7-dimethoxy-3-β-naphthylamino-phthalid** $C_{20}H_{16}O_4NBr = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6HBr(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH \overset{O}{<} C_6HBr(O \cdot CH_3)_2 > CO$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Bromopiansäure (Bd. X, S. 995) und β-Naphthylamin in gesättigter alkoh. Lösung beim Stehen (L., *B.* **29**, 180, 2032). — F: 213°; in kalter Sodalösung nur nach längerem Schütteln löslich (L., *B.* **29**, 2032).

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-[β-naphthyliminomethyl]-benzoesäure bezw. **4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-β-naphthylamino-phthalid** $C_{20}H_{16}O_6N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH \overset{O}{<} C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3)_2 > CO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — F: 232° (Zers.); sehr wenig löslich in Alkohol; löst sich beim Erwärmen in Sodalösung (L., *B.* **29**, 2033).

β-Naphthylimid der Acetaldehyddisulfonsäure $C_{12}H_{11}O_6NS_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH(SO_3H)_2$ s. S. 1282.

N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin $C_{22}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Entsteht neben 1.4-Di-β-naphthyl-piperazin (Syst. No. 3460), aus β-Naphthylamin mit Äthylenbromid und entwässerter Soda bei 140° (Bischoff, Hausdörfer, *B.* **23**, 1985). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in $CHCl_3$, Ligroin und Aceton.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-diacetyl-äthylendiamin $C_{26}H_{24}O_2N_2 = [C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2—]_2$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin mit Essigsäureanhydrid (B., H., *B.* **25**, 3268). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 175—176°. Schwer löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Ligroin.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-bromacetyl-äthylendiamin $C_{26}H_{22}O_2N_2Br_2 = [C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH_2Br) \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin und Bromacetylbromid in Benzol (B., H., *B.* **25**, 3269). — Nädelchen (aus Benzol). F: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und in Ligroin.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin $C_{28}H_{26}O_2N_2Br_2 = [C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin und α-Brom-propionylbromid in Benzol (B., H., *B.* **25**, 3269). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol.-C_6H_6 in dünnen Säulen; die bei 100° getrocknete Verbindung schmilzt bei 196—197° (B., H.). — Reagiert mit Natriumphenolat in siedendem Benzol unter Bildung von N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin; analog entsteht bei der Reaktion mit Natrium-β-naphtholat N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin (Bischoff, *B.* **37**, 4359).

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin $C_{30}H_{30}O_2N_2Br_2 = [C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin und α-Brom-butyrylbromid in Benzol (Bischoff, Hausdörfer, *B.* **25**, 3270). — Nädelchen. F: 180° (B., H.). — Beim Kochen mit Natriumphenolat in Xylol entstehen N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-dicrotonoyl-äthylendiamin und (nicht isoliertes) N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-butyryl]-äthylendiamin; analog verläuft die Reaktion mit Natrium-α- und β-naphtholat (Bischoff, *B.* **37**, 4555).

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{30}H_{30}O_2N_2Br_2 = \{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CBr(CH_3)_2] \cdot CH_2—\}_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 7,8 g N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin mit 5,75 g α-Brom-isobutyrylbromid in Benzol (Bischoff, *B.* **31**, 3247). — Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 201°. Beim Kochen mit Natriumphenolat in Benzol entsteht N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-isobutyryl]-äthylendiamin; analog verläuft die Reaktion mit Natrium-β-naphtholat (Bischoff, *B.* **37**, 4568).

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin $C_{32}H_{34}O_2N_2Br_2 = \{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2—\}_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin und α-Brom-isovalerylbromid (B., *B.* **31**, 3247). — Nadeln. F: 193°. — Gibt beim Kochen mit Natriumphenolat oder Natrium-α- oder -β-naphtholat in Benzol, Toluol oder Xylol N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin (S. 1306) (B., *B.* **37**, 4664).

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-dicrotonoyl-äthylendiamin $C_{30}H_{28}O_2N_2 = [C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot CH:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-butyryl]-äthylendiamin (s. o.) und Natriumphenolat oder Natrium-α- oder β-naphtholat in siedendem Xylol

(B., *B.* **37**, 4555). — Nadeln. F: 208°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Eisessig.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[β.β-dimethyl-acryloyl]-äthylendiamin $C_{32}H_{32}O_2N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CH : C(CH_3)_2] \cdot CH_2—\}_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isovaleryl]-äthylendiamin beim Kochen mit Natriumphenolat oder Natrium-α- oder β-naphtholat in Benzol, Toluol oder Xylol (B., *B.* **37**, 4665). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig, löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in heißem Ligroin und Aceton.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin $C_{36}H_{28}O_2N_2$ = $[C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2—]_2$. *B.* Durch 15-stdg. Kochen von 18 g N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin in 300 g Benzol mit 30 g Benzoylchlorid (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **25**, 3270). — Nädelchen (aus Benzol). F: 202—203°. Schwer löslich in heißem Aceton, sehr schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und kaltem CS_2.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-propionyl]-äthylendiamin $C_{40}H_{36}O_4N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5] \cdot CH_2—\}_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin und Natriumphenolat in siedendem Benzol (BISCHOFF, *B.* **37**, 4359). — Rhomboedrische Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei 192—193° (nach vorherigem Sintern bei 185°). Schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Ligroin, löslich in heißem Aceton und Benzol, leicht löslich in heißem Eisessig und kaltem Chloroform.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-propionyl]-äthylendiamin $C_{48}H_{40}O_4N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot CH_2—\}_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin und Natrium-β-naphtholat in siedendem Benzol (B., *B.* **37**, 4360). — Nadeln (aus einem Gemisch von absol. Alkohol und Aceton). F: 182°. Schwer löslich in heißem Äther, Ligroin, Aceton, Alkohol, löslich in heißem Eisessig und heißem Benzol, leicht löslich in kaltem Chloroform.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-phenoxy-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_5] \cdot CH_2—\}_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin und Natriumphenolat in siedendem Benzol (B., *B.* **37**, 4569). — Krystallpulver. F: 192°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht in Benzol, Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-(β-naphthoxy)-isobutyryl]-äthylendiamin $C_{50}H_{44}O_4N_2$ = $\{C_{10}H_7 \cdot N[CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7] \cdot CH_2—\}_2$. *B.* Aus N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-bis-[α-brom-isobutyryl]-äthylendiamin und Natrium-β-naphtholat in siedendem Benzol (B., *B.* **37**, 4570). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 179°.

α.β-Bis-β-naphthylamino-propan, N.N'-Di-β-naphthyl-propylendiamin $C_{23}H_{22}N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 57 g β-Naphthylamin mit 40,5 g 1.2-Dibrom-propan (Bd. I, S. 109) und 21,5 g geglühter Soda (TRAPESONZJANZ, *B.* **25**, 3279). — Amorph. — $C_{23}H_{22}N_2$ + HCl. Krystallkörner. Schmilzt unter Zersetzung bei 190—191°.

β-Naphthylaminoessigsäure-β-naphthylamid, [N-β-Naphthyl-glycin]-β-naphthylamid $C_{22}H_{18}ON_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Schmelzen von 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure mit 3 Mol.-Gew. β-Naphthylamin (COSINER, *B.* **14**, 60). Bei der Einw. von β-Naphthylamin auf Glyoxalnatriumdisulfit (Bd. I, S. 760) (HINSBERG, SIMCOFF, *B.* **31**, 251). — Krystalle (aus Eisessig). F: 170° (C.), 173° (H., SI.). Kaum löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, ziemlich in heißem Eisessig (H., SI.).

α-[(α-Äthoxy-butyryl)-β-naphthylamino]-buttersäure-β-naphthylamid $C_{30}H_{32}O_3N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben 1.4-Di-β-naphthyl-3.6-dioxo-2.5-diäthyl-piperazin $C_{10}H_7 \cdot N<\begin{matrix}CH(C_2H_5) \cdot CO\\CO \cdot CH(C_2H_5)\end{matrix}>N \cdot C_{10}H_7$ vom Schmelzpunkt 304—306° (Syst. No. 3587), aus α-Brom-buttersäure-β-naphthylamid und alkoh. Kali (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2926). — Nädelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 106—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

α-[(α-Äthoxy-isobutyryl)-β-naphthylamino]-isobuttersäure-β-naphthylamid $C_{30}H_{32}O_3N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CH_3)_2$. *B.* s. bei α-Oxy-isobuttersäure-β-naphthylamid, S. 1300. — F: 156—165° (TIGERSTEDT, *B.* **25**, 2930).

[β-Naphthylamino]-bernsteinsäure-äthylester-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-asparaginsäure-äthylester-β-naphthylamid $C_{26}H_{24}O_3N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_3(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. β-Naphthylamin und 1 Mol.-Gew. Brombernsteinsäurediäthylester bei 170—180°, analog dem entsprechenden α-Naphthylaminderivat (S. 1253)

(HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 971). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt gegen 215° unter Zersetzung.

[β-Naphthylamino]-bernsteinsäure-bis-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-asparaginsäure-bis-β-naphthylamid $C_{34}H_{27}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog dem entsprechenden Derivat des α-Naphthylamins (S. 1253) (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 971). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

N-Chlor-N-formyl-β-naphthylamin $C_{11}H_8ONCl = C_{10}H_7 \cdot NCl \cdot CHO$. *B.* Durch Zugabe einer alkoholischen, wenig Essigsäure enthaltenden Lösung von β-Formnaphthalid zu Calciumhypochloritlösung (SLOSSON, *Am.* **29**, 307). — Krystalle (aus heißem Ligroin). F: 75°. Leicht löslich in Chloroform.

Benzolsulfonsäure-β-naphthylamid, Benzolsulfonyl-β-naphthylamin $C_{16}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und β-Naphthylamin (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 377; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476) in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2371). — Tafeln oder Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 765), 97—98° (R., TH., C.), 100° (A. G. f. A.), 102—103° (WI., SCH.). — Reagiert mit NaOCl unter Bildung von N-Benzolsulfonyl-1-chlor-naphthylamin-(2) (S. 1310) (R., TH., C.).

p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid, p-Toluolsulfonyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylamin und p-Toluolsulfochlorid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476) in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2371). — Nadeln und Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 133° (W., SCH.; A. G. f. A.).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-β-naphthylamid $C_{17}H_{14}O_4N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Man schmilzt β-Naphthylamin mit 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 111) und erhitzt dann 1/4 Stde. auf 100° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **34**, 3004). — Krystalle (aus Benzol). F: 161°.

Benzolsulfonsäure-[methyl-β-naphthylamid], Benzolsulfonyl-methyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonyl-β-naphthylamin und Dimethylsulfat in n-Natronlauge (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3141). — Blättchen. F: 107° (korr.).

Benzolsulfonyl-benzoyl-β-naphthylamin $C_{23}H_{17}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der des entsprechenden α-Naphthylamin-Derivates (S. 1254). — Nadeln. F: 161—162° (WHEELER, SMITH, WARREN, *Am.* **19**, 760, 765).

Thionyl-β-naphthylamin $C_{10}H_7ONS = C_{10}H_7 \cdot N:SO$. *B.* Aus 15 g β-Naphthylamin, 150 g Benzol und 12 g $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* **274**, 255). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 53°.

β-Naphthyl-sulfamidsäure $C_{10}H_9O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Man erhält das Ammoniumsalz durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure auf 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin, gelöst in Chloroform und Behandeln des Produktes mit NH_3 (W. TRAUBE, *B.* **24**, 363). Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) auf 230° (TOBIAS, D. R. P. 74688; *Frdl.* **3**, 443). — $NH_4C_{10}H_8O_3NS$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (W. TR.).

N-Nitroso-β-naphthylamin, β-Naphthylnitrosamin $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NO$. Vgl. dazu β-Diazonaphthalin (Syst. No. 2196).

N-Nitroso-N-methyl-β-naphthylamin, Methyl-β-naphthyl-nitrosamin $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylnitrosamin (Syst. No. 2196) in alkal. Lösung durch Behandeln mit CH_3I (BAMBERGER, *B.* **27**, 682). Aus Methyl-β-naphthylamin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (v. PECHMANN, HEINZE, *B.* **30**, 1785). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 86° (B.), 88—89° (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3142), 90° (v. PE., H.). Flüchtig mit Wasserdampf (B.).

N-Nitroso-N-äthyl-β-naphthylamin, Äthyl-β-naphthyl-nitrosamin $C_{12}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-β-naphthylamin und Nitrit in saurer Lösung (HENRIQUES, *B.* **17**, 2669). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 49° (HEN.), 56° (O. FISCHER,

HEPP, *B.* **20**, 1248). — Wird durch konzentrierte alkoholische Salzsäure in der Kälte erst in Naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(2)-oxim-(1) bezw. 1-Nitroso-2-äthylamino-naphthalin (Bd. VII, S. 717) und dann in Methyl-naphthimidazol $C_{10}H_6<{N \atop NH}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3486) umgewandelt (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2471). — Liefert beim Erwärmen mit Anilin und Eisessig auf dem Wasserbad 2-Äthylamino-1-benzolazo-naphthalin $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2181) (HEN.).

N-Nitroso-N-phenyl-β-naphthylamin, Phenyl-β-naphthyl-nitrosamin $C_{16}H_{12}ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Versetzen einer benzolischen Lösung von Phenyl-β-naphthylamin mit Isoamylnitrit (STREIFF, *A.* **209**, 159). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 93°; fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem, leicht in Benzol und Eisessig (STR.). — Wird von alkoh. Salzsäure in der Kälte in ang. Naphthophenazin $C_{16}H_{10}N_2$ (Syst. No. 3490) umgewandelt (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2474).

N-Nitroso-N-benzyl-β-naphthylamin, Benzyl-β-naphthyl-nitrosamin $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-β-naphthylamin in Alkohol und verd. Schwefelsäure auf Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit, in Wasser gelöst (KOHLER, *A.* **241**, 360). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

N-Nitroso-N-[2-nitro-benzyl]-β-naphthylamin, [2-Nitro-benzyl]-β-naphthylnitrosamin $C_{17}H_{13}O_3N_3 = C_{10}H_7\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus [2-Nitro-benzyl]-β-naphthylamin (S. 1278) und salpetriger Säure (BUSCH, BRAND, *J. pr.* [2] **52**, 415). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin.

N-Nitroso-β.β-dinaphthylamin, Di-β-naphthyl-nitrosamin $C_{20}H_{14}ON_2 = (C_{10}H_7)_2N\cdot NO$. *B.* Man vermischt β.β-Dinaphthylamin mit Alkohol und konz. Schwefelsäure und trägt allmählich und unter Abkühlen 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$, gelöst in wenig Wasser, ein (RIS, *B.* **20**, 2622). — Nadeln (aus Benzol). F: 139—140°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

N-Nitroso-N-β-naphthyl-harnstoff $C_{11}H_9O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt β-Naphthyl-harnstoff (S. 1292) mit $NaNO_2$ und Eisessig und fällt mit Wasser (WALTHER, WLODKOWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 284). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 122—123° (Zers.).

N-Nitro-β-naphthylamin, β-Naphthylnitramin, β-Diazonaphthalinsäure $C_{10}H_8O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2219.

N-Nitro-N-methyl-β-naphthylamin, Methyl-β-naphthyl-nitramin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus β-diazonaphthalinsaurem Natrium (Syst. No. 2219) und CH_3I (BÖCKING, *B.* **30**, 1263). — Nadeln. F: 109°.

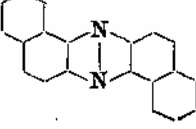
Phosphorsäure-tris-β-naphthylamid $C_{30}H_{24}ON_3P = (C_{10}H_7\cdot NH)_3PO$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit $POCl_3$ am Rückflußkühler (RUDERT, *B.* **26**, 573). — Blättchen (aus Eisessig). F: 170°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

Kieselsäure-dichlorid-bis-β-naphthylamid $C_{20}H_{16}N_2Cl_2Si = (C_{10}H_7\cdot NH)_2SiCl_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin und überschüssigem $SiCl_4$ in Benzol (HARDEN, *Soc.* **51**, 45). — Pulver. Verhält sich wie Kieselsäure-dichlorid-dianilid (S. 596).

Kieselsäure-tetrakis-β-naphthylamid $C_{40}H_{32}N_4Si = (C_{10}H_7\cdot NH)_4Si$. *B.* Man vereinigt die benzolischen Lösungen von 10 g $SiCl_4$ und 67,3 g β-Naphthylamin (REYNOLDS, *Soc.* **55**, 481). — Krystallinisch.

Substitutionsprodukte des β-Naphthylamins.

1-Chlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NCl = C_{10}H_6Cl\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) (S. 1309) in Alkohol mit konz. Salzsäure (CLEVE, *B.* **20**, 1990). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59° (C.), 60° (MORGAN, *Soc.* **77**, 821). — Gibt beim Kochen mit HNO_3 Phthalsäure (C.). Beim Erhitzen mit Kalk im geschlossenen Rohr entsteht das asymm.-diang.-Dinaphthazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3493) (C.). Liefert mit Diazoniumsalzen, z. B. mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid oder 1-Chlor-naphthalin-diazoniumchlorid-(2) Diazoaminoverbindungen (Syst. No. 2231) (MORGAN, *Soc.* **81**, 1380). — $C_{10}H_8NCl + HCl + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (C.).



N-[2.4-Dinitro-phenyl]-1(?)-chlor-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{10}O_4N_3Cl = C_{10}H_6Cl\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Chlorieren von [2.4-Dinitro-phenyl]-β-naphthylamin mit $NaClO_3$ und HCl (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 3270). — Orangegelbe Blättchen. F: 206°. Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich in Aceton, schwer in CS_2, sehr wenig in Äther, Alkohol, Ligroin.

Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-amin $C_{20}H_{13}NCl_2 = (C_{10}H_6Cl)_2NH$. *B.* Bei der Einw. von Chinondichlordiimid (Bd. VII, S. 621) auf $\beta.\beta$-Dinaphthylamin, neben geringen Mengen eines safraninähnlich färbenden Farbstoffes (SCHAPOSCHNIKOW, GOLEW, *C.* **1905** II, 330). — Nadeln (aus Äther). F: 145°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

N.N'-Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-methylendiamin $C_{21}H_{16}N_2Cl_2 = (C_{10}H_6Cl\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus 1-Chlor-naphthylamin-(2) in Eisessig und Formaldehydlösung (MORGAN, *Soc.* **77**, 821). — Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). F: 179—180°.

N-Benzal-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}NCl = C_{10}H_6Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-naphthylamin-(2) und Benzaldehyd (M., *Soc.* **77**, 1212, 1217). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 98—99°.

N-[2-Nitro-benzal]-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Goldgelbe Nadeln. F: 142° (M., *Soc.* **77**, 1212, 1218).

N-[4-Nitro-benzal]-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Goldgelbe Platten. F: 151° (M., *Soc.* **77**, 1212, 1218).

N-Cuminal-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{20}H_{18}NCl = C_{10}H_6Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. Braungelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 85° (M., *Soc.* **77**, 1217).

N-Cinnamal-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{14}NCl = C_{10}H_6Cl\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 133—134° (M., *Soc.* **77**, 1217).

N-Salicylal-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}ONCl = C_{10}H_6Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Orangefarbige Tafeln (aus Alkohol). F: 152—153° (M., *Soc.* **77**, 1218).

N-[4-Oxy-benzal]-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}ONCl = C_{10}H_6Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Hellgelbe Blättchen. F: 191° (M., *Soc.* **77**, 1218).

N-Formyl-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{11}H_8ONCl = C_{10}H_6Cl\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Hypochlorit auf in kalter Ameisensäure oder Essigsäure gelöstes β-Formnaphthalid (CHATTAWAY, ORTON, HURTLEY, *B.* **32**, 3638). — Prismen (aus Benzol). F: 136°.

N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von 2 At.-Gew. Chlor in eine Lösung von β-Acetnaphthalid in verd. Essigsäure (CLEVE, *B.* **20**, 1989) oder in Eisessig bei 45—50° (MORGAN, *Soc.* **77**, 821). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°; schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol (CLEVE). Leitet man in die Lösung von N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) in 10—12 Tln. Chloroform unter Kühlung 4 At.-Gew. Chlor ein, so entsteht das Tetrachloradditionsprodukt $C_{12}H_{10}ONCl_5$ (s. u.) (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 58; CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 4).

[N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)]-tetrachlorid $C_{12}H_{10}ONCl_5$. *B.* Aus N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) und 4 At.-Gew. Chlor in Chloroform unter Kühlung (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 58; CL., JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 4). — Säulen oder Nadeln (aus Äther oder Aceton). Schmilzt bei 140—145° unter Zersetzung (CL., PH.). — Wird von Alkohol zersetzt (CL., PH.). Wird durch 1 Mol.-Gew. Natronlauge in drei verschiedene Acetyldichlornaphthylamindichloride (s. u.), durch 2 Mol.-Gew. Natronlauge in N-Acetyl-1.3.4-trichlor-naphthylamin-(2) (S. 1310), durch überschüssige wäßrige Natronlauge in das Natriumsalz einer Verbindung $C_9H_5O_2Cl$ (s. u.) übergeführt (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 6, 7, 11).

Acetyldichlornaphthylamindichloride $C_{12}H_9ONCl_4$. *B.* Aus N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)-tetrachlorid bilden sich beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. verdünnter wäßriger Natronlauge 3 Isomere $C_{12}H_9ONCl_4$ (A, B, C); bei 60—65° entsteht A neben wenig B, bei 80° B und C; sie werden durch Petroläther von unangegriffenem $C_{12}H_{10}ONCl_5$ befreit und durch Äther und Alkohol getrennt (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 7).

Verbindung A. Farblose Täfelchen (aus Äther). F: 99—100°. Leicht löslich in Äther. An der Luft sehr zersetzlich. Geht leicht in N-Acetyl-1.3.4-trichlor-naphthylamin-(2) (S. 1310) über.

Verbindung B. Wasserhelle Pyramiden (aus Alkohol). F: 145° (Zers.). Unlöslich in Äther und Petroläther. Ziemlich beständig; verharzt bei längerem Stehen. Liefert kein Acetyltrichlornaphthylamin.

Verbindung C. Aggregate von prismatischen Krystallen (aus Alkohol). F: 163°. Bei der Zersetzung wird N-Acetyl-1.3.4-trichlor-naphthylamin-(2) erhalten.

Verbindung $C_9H_5O_2Cl$ (Indenderivat?). *B.* Aus [N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)]-tetrachlorid durch überschüssige wäßr. Natronlauge in der Hitze; wird aus der roten

Lösung durch Salzsäure abgeschieden (CL., J., *J. pr.* [2] **57**, 5). — Gelbe Nadeln (durch Sublimation); bräunt sich bei 120°; sublimiert bei 100°; ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich; löslich in Naphthalin. Leicht löslich in Alkalien. — Natriumsalz. Blutrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Kupferfarbige Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

N-Benzolsulfonyl-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}O_2NClS = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonyl-β-naphthylamin (S. **1307**) und NaOCl (RAPER, THOMPSON, COHEN, *Soc.* **85**, 377). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°. — $NaC_{16}H_{11}O_2NClS$. Nadeln (aus Benzol + 5% Alkohol).

N-Phenyl-N-benzoyl-1(?)-chlor-naphthylamin-(2) $C_{23}H_{16}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzoyl-phenyl-β-naphthylamin und PCl_5 in Chloroform (CLAUS, RICHTER, *B.* **17**, 1591). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 152°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

N-Benzoyl-{bis-[1(?)-chlor-naphthyl-(2)]-amin} $C_{27}H_{17}ONCl_2 = (C_{10}H_6Cl)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoyl-di-β-naphthylamin und 2 Mol.-Gew. PCl_5 beim Kochen in Chloroform (CL., R., *B.* **17**, 1593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. — Liefert beim Verseifen mit Alkalien Benzoesäure.

5.8-Dichlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor in ein Gemisch aus 1 Tl. β-Naphthylaminsulfat und 50 Tln. 80%iger Schwefelsäure unter Eiskühlung (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 59). — Nadeln (aus Petroläther). F: 96° (CL., PH.). — Bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr entsteht 3.6-Dichlor-phthalsäure (CL., PH.). Gibt nach dem Diazotieren mit Kupferchlorür 1.4.6-Trichlor-naphthalin (Bd. V, S. 546) (CL., JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 3).

Acetylderivat $C_{12}H_9ONCl_2 = C_{10}H_5Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-naphthylamin-(2) mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 60). — Säulen (aus Alkohol). F: 209°.

1.3.4-Trichlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6NCl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Acetylderivat (s. u.) durch Alkalien oder alkoh. Salzsäure (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 12). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 175°.

Acetylderivat $C_{12}H_8ONCl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)]-tetrachlorid (S. 1309) durch 2 Mol.-Gew. Natron bei 100° (CL., J., *J. pr.* [2] **57**, 11). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 220°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

1-Brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) mit konz. Kalilauge (COSINER, *B.* **14**, 59) oder mit Alkohol und Salzsäure (LELLMANN, SCHMIDT, *B.* **20**, 3154; vgl. MORGAN, *Soc.* **77**, 819; SENIER, AUSTIN, *Soc.* **93**, 65). Beim Kochen von N-[1-Brom-naphthyl-(2)]-brom-citraconsäure-imid $CH_3 \cdot C \cdot CO$ / $BrC \cdot CO$ $>N \cdot C_{10}H_6Br$ (Syst. No. 3202) mit konz. Kalilauge (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* **9**, 294). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 63° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, weniger leicht in Äther, schwer in heißem Wasser (C.). Mit Wasserdampf flüchtig (C.). — Wird von verd. Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (MELDOLA, *Soc.* **43**, 6). Beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure entsteht das β-Naphthochinolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3088) (L., SCH.). — $C_{10}H_8NBr + HCl$. Blättchen (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 47). — $2C_{10}H_8NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (CL., PH.).

N

N.N'-Bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-methylendiamin $C_{21}H_{16}N_2Br_2 = (C_{10}H_6Br \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus 1-Brom-naphthylamin-(2) und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer oder essigsaurer Lösung (MORGAN, *Soc.* **77**, 820). — Nadeln (aus Benzol). F: 145°.

N-Benzal-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}NBr = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Brom-naphthylamin-(2) und Benzaldehyd in Eisessig (M., *Soc.* **77**, 1215). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 93—94°.

N-[2-Nitro-benzal]-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{11}O_2N_2Br = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 137—138° (M., *Soc.* **77**, 1218).

N-[4-Nitro-benzal]-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{11}O_2N_2Br = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 154—155° (M., *Soc.* **77**, 1218).

N-Cuminal-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{20}H_{18}NBr = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln. F: 100—101° (M., *Soc.* **77**, **1216**).

N-Cinnamal-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{14}NBr = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Goldgelbe Nadeln. F: 126°; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, weniger in Petroläther (M., *Soc.* **77**, 1217).

N-Salicylal-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 1-Brom-naphthylamin-(2) in Eisessig (MORGAN, *Soc.* **77**, 1216). Aus Thionyl-1-brom-naphthylamin-(2) und Salicylaldehyd (MICHAELIS, *A.* **274**, 257). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 144—145° (MI.).

N-[4-Oxy-benzal]-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 1-Brom-naphthylamin-(2) in Eisessig (MORGAN, *Soc.* **77**, 1216). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 189—190°.

N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetnaphthalid mit der berechneten Menge Brom in Eisessig (COSINER, *B.* **14**, 59; MORGAN, *Soc.* **77**, 819) bei ca. 60° (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **93**, 65) oder in 50%iger Essigsäure (LELLMANN, SCHMIDT, *B.* **20**, 3154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (L., SCH., *B.* **20**, 3154). — $C_{12}H_{10}ONBr + NaOH$. Konnte nicht rein erhalten werden; leicht löslich in Äther (COHEN, BRITTAIN, *Soc.* **73**, 162).

[N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2)]-tetrachlorid $C_{12}H_{10}ONCl_4Br$. *B.* Aus N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) durch Chlor in Chloroformlösung bei 0° (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 13). — Farblose Krystalle. Schmilzt bei 115° unter Entwicklung von HCl.

N.N-Diacetyl-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_{10}H_6Br \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim längeren Kochen von 1-Brom-naphthylamin-(2) oder N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) mit Essigsäureanhydrid (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 47). — Tafeln (aus Alkohol). F: 105°.

Thionyl-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6ONBrS = C_{10}H_6Br \cdot N:SO$. *B.* Aus 10 g 1-Brom-naphthylamin-(2), gelöst in 100 g heißem Benzol, und 7 g $SOCl_2$ (MICHAELIS, *A.* **274**, 257). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-2-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 557) mit Eisessig und Zinkstaub (MELDOLA, *Soc.* **47**, 509; ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 59; vgl. auch M., DESCH, *Soc.* **61**, 765 Anm.). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 71,5° (M.), 72° (A., R.). Äußerst löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (M.).

Acetylderivat $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim kurzen Kochen von 4-Brom-naphthylamin-(2) mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, *Soc.* **47**, 509). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186,5°.

1-Chlor-4-brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NClBr = C_{10}H_5ClBr \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Chlor-4-brom-2-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 557) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure (MELDOLA, DESCH, *Soc.* **61**, 768). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 102—103° (M., STREATFEILD, *Soc.* **67**, 910). — Liefert in alkoh. Lösung bei der Einw. von $NaNO_2$ die Diazoaminoverbindung $C_{10}H_5ClBr \cdot N_3H \cdot C_{10}H_5ClBr$ (Syst. No. 2231); läßt sich durch Behandlung mit Natriumnitrit in Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure und Erwärmen der entstandenen Diazoniumsulfatlösung in Anhydro-4-brom-2-diazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2199) überführen (M., ST.).

Acetylderivat $C_{12}H_9ONClBr = C_{10}H_5ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-4-brom-naphthylamin-(2) in Essigsäure mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, DESCH, *Soc.* **61**, 769). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 218°.

Benzoylderivat $C_{17}H_{11}ONClBr = C_{10}H_5ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-4-brom-naphthylamin-(2), in Wasser suspendiert, mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **67**, 911). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°.

1-Chlor-6-brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NClBr = C_{10}H_5ClBr \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Acetylderivat (s. u.) durch Verseifung (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 137). — F: 119°.

Acetylderivat $C_{12}H_9ONClBr = C_{10}H_5ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 137). — F: 216°.

1.4-Dibrom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **65**, 59; MELDOLA, DESCH, *Soc.* **61**, 765 Anm. — *B.* Aus 1.4-Dibrom-2-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 557) mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung (M., STREATFEILD, *Soc.* **67**, 907). Beim Kochen von N-Acetyl-1.4-dibrom-naphthylamin-(2)

mit konz. Kalilauge (M., *Soc.* **47**, 511). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105° (M.), 106° (A., R.), 106—107° (M., St.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (M.). — Durch Eintragen von $NaNO_2$ in eine abgekühlte eisessigsaure und mit konz. Schwefelsäure versetzte Lösung von 1.4-Dibrom-naphthylamin-(2) und Erwärmen der entstandenen Diazoniumsulfatlösung erhält man Anhydro-4-brom-2-diazo-naphthol-(1) (Syst. No. **2199**) (M., St.).

Acetylderivat $C_{12}H_9ONBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine kalte essigsaure Lösung von N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(2) (Meldola, *Soc.* **47**, 510). Beim Kochen von 1.4-Dibrom-naphthylamin-(2) mit Eisessig und wenig Essigsäureanhydrid (M., Streatfeild, *Soc.* **67**, 907). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221—222° (M.), 220—221° (M., St.).

1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin, gelöst in rauchender Salzsäure, und Brom (L. Michaelis, *B.* **26**, 2196). Beim Durchleiten eines mit Bromdämpfen gesättigten Luftstromes durch eine Lösung von β-Naphthylaminsulfat in dem 100-fachen Gewicht 80%/₀iger Schwefelsäure bei 0° (Claus, Jäck, *J. pr.* [2] **57**, 2). Beim Kochen der alkoh. Lösung von N-Acetyl-1.6-dibrom-naphthylamin-(2) mit Salzsäure (Cl., Philipson, *J. pr.* [2] **43**, 49). Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) und analogen Derivaten des β-Naphthylamins mit Brom (Lawson, *B.* **16**, 2424). — Nadeln (aus Petroläther). F: 121° (L.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol (L.). Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 180—200° entsteht 4-Brom-phthalsäure (Cl., Ph.). — $C_{10}H_7NBr_2 + HCl$. Nädelchen. Bräunt sich gegen 180° unter Zersetzung (Cl., Ph.).

Monoacetylderivat $C_{12}H_9ONBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen einer kalten Lösung von β-Acetnaphthalid in Chloroform mit 2 Mol.-Gew. Brom (Claus, Philipson, *J. pr.* [2] **43**, 48). Beim Kochen von 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) mit Essigsäureanhydrid (Lawson, *B.* **16**, 2424). — Nadeln. F: 208° (L.), 212° (Cl., Ph.).

Diacetylderivat $C_{14}H_{11}O_2NBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim anhaltenden Kochen von 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) mit Essigsäureanhydrid (Cl., Ph., *J. pr.* [2] **43**, 49). — Prismen und Säulen (aus Alkohol). F: 180°.

x.x.x.x-Tetrabrom-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_{11}NBr_4 = (C_{10}H_5Br_2)_2NH$(?) s. S. 1279.

1.4.6-Tribrom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6NBr_3 = C_{10}H_4Br_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1-Brom-naphthylamin-(2) oder 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) in Chloroform mit Brom (Claus, Philipson, *J. pr.* [2] **43**, 56). — Warzen (aus Äther + Alkohol). F: 143°; schwer löslich in Alkohol, Petroläther, leicht in Chloroform und Äther (Cl., Ph.). — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 180—200° entsteht 4-Brom-phthalsäure (Cl., Ph.). Gibt beim Diazotieren in alkoh. Lösung ein in goldgelben Nädelchen krystallisierendes Diazoniumsulfat, das beim Kochen mit absol. Alkohol 1.4.6-Tribrom-naphthalin liefert (Bd. V, S. 550) (Claus, Jäck, *J. pr.* [2] **57**, 18). Durch Diazotieren in Salzsäure und Verkochen wird 4.6-Dibrom-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 722) erhalten (Cl., J., *J. pr.* [2] **57**, 13).

Monoacetylderivat $C_{12}H_8ONBr_3 = C_{10}H_4Br_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.4.6-Tribrom-naphthylamin-(2) mit Eisessig (Claus, Philipson, *J. pr.* [2] **43**, 56). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250—251°.

Diacetylderivat $C_{14}H_{10}O_2NBr_3 = C_{10}H_4Br_3\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 8-stdg. Kochen von 1.4.6-Tribrom-naphthylamin-(2) mit Essigsäureanhydrid (Cl., Ph., *J. pr.* [2] **43**, 57). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159°. — Spaltet bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak eine Acetylgruppe ab.

N-Acetyl-x.x.x-tribrom-naphthylamin-(2) $C_{12}H_8ONBr_3 = C_{10}H_4Br_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 9 g β-Acetnaphthalid mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und 6 ccm Salpetersäure (D: 1,398) auf dem Wasserbade (Mannino, di Donato, *G.* **36** II, 31). — Nädelchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 250° (Zers.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit konz. Salzsäure entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 125°.

N-Acetyl-1.x.x.x-tetrabrom-naphthylamin-(2) $C_{12}H_7ONBr_4 = C_{10}H_3Br_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim 24-stdg. Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 70—80° (Meldola, *Soc.* **43**, 8). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Reichlich löslich in warmem Alkohol, wenig in kaltem. — Wird durch Kochen mit konz. Kalilauge nicht verseift.

Oktabrom-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_7NBr_8 = (C_{10}H_3Br_4)_2NH$(?) s. S. 1279.

4-Brom-1-jod-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NBrI = C_{10}H_5BrI \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Brom-1-jod-2-nitro-naphthalin (Bd. V, S. 557) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure (MELDOLA, DESCH, *Soc.* **61**, 767). — Nadeln. F: 89°.

Acetylderivat $C_{12}H_9ONBrI = C_{10}H_5BrI \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-1-jod-naphthylamin-(2) in Eisessig mit Essigsäureanhydrid (ME., D., *Soc.* **61**, 767). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°.

1-Nitroso-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8ON_2 = ON \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) $HO \cdot N:C_{10}H_6:NH$, Bd. VII, S. 717.

N-Äthyl-1-nitroso-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{12}ON_2 = ON \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(2)-oxim-(1) $HO \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot C_2H_5$, Bd. VII, S. 717.

N.1-Dinitroso-naphthylamin-(2), [1-Nitroso-naphthyl-(2)]-nitrosamin $C_{10}H_7O_2N_3 = ON \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NO$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-nitrosimid-(2)-oxim-(1) $HO \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot NO$, Bd. VII, S. 718.

N-Nitroso-N-äthyl-1-nitroso-naphthylamin-(2), N-Äthyl-N.1-dinitroso-naphthylamin-(2), Äthyl-[1-nitroso-naphthyl-(2)]-nitrosamin $C_{12}H_{11}O_2N_3 = ON \cdot C_{10}H_6 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 717) in verd. Schwefelsäure mit überschüssiger Natriumnitritlösung (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 686). — Nadeln. Zersetzt sich bei 105°.

1-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 653) (DAVIS, *Chem. N.* **74**, 302) oder 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (WITTKAMPF, *B.* **17**, 395) mit alkoh. Ammoniak auf ca. 160°. Durch Eintragen von β-Naphthyl-oxamidsäure in die 4—5-fache Menge konz. Salpetersäure (D: 1,4) bei einer 30—40° nicht übersteigenden Temperatur und Verseifen des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 318; *C.* **1899** I, 288). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 4 Tln. N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) (s. u.) mit einer alkoh. Lösung von 1 Tl. Kali (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 64) oder beim Erwärmen von N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MELDOLA, *Soc.* **47**, 520). Durch Umlagerung von β-Naphthylnitramin (Syst. No. 2219) (BAMBERGER, BOECKING, *B.* **30**, 1263). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (L., J.), 123—124° (ME.). Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Essigsäure (ME.). — Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in alkoholisch-salzsaurer Suspension 1-Chlor-naphthalin-diazoniumchlorid-(2) (MORGAN, *Soc.* **81**, 1377, 1381). Die verdünnt-schwefelsaure Lösung der Diazoniumverbindung liefert beim mehrtägigen Stehen Anhydro-2-diazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2199) und eine in schwarzen Prismen krystallisierende Verbindung, die bei 115° verpufft (GAESS, AMMELBURG, *B.* **27**, 2214). Liefert beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure β-Naphthochinolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3088) (LELLMANN, SCHMIDT, *B.* **20**, 3157).

N-Methyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 653) mit alkoh. Methylamin im geschlossenen Rohr auf 160—170° (MELDOLA, LANE, *Soc.* **85**, 1602). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 124—125°.

N-Äthyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei Erhitzen von 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin mit alkoh. Äthylamin im geschlossenen Rohr auf 160—180° (M., L., *Soc.* **85**, 1603). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 100—101°.

N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man gießt tropfenweise und unter starker Abkühlung 2,25 g abgeblasene, rauchende Salpetersäure in ein Gemenge von 4,5 g β-Acetnaphthalid und 6 g Eisessig, läßt 1 Tag kalt stehen und filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 44). Man suspendiert 90 g β-Acetnaphthalid in 120 g Eisessig und versetzt mit 70 g konz. Salpetersäure (*D*: 1,4), die Temperatur unter 30—40° haltend. Man wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit 50%iger Essigsäure, kocht sie mit der 3-fachen Menge Benzol und filtriert lauwarm; aus dem Filtrat scheidet sich N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) aus; ungelöst bleibt N-Acetyl-8-nitro-naphthylamin-(2) (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien* [2] **8**, 317; *C.* **1899** I, 288). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (KLEIN, *B.* **19**, 805; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 387). F: 123,5° (LI., J.). Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther und Ligroin

(Li., J.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Li., J., *A.* **211**, 67) oder mit Zinn oder Eisen und Salzsäure (Meldola, Eyre, Lane, *Soc.* **83**, 1196) das Methylnaphthimidazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3486). Löst sich sehr leicht in konz. Kalilauge und wird dadurch rasch in 1-Nitro-naphthylamin-(2) und Essigsäure gespalten (Kleemann, *B.* **19**, 338). Zerfällt beim Kochen mit dem 10-fachen Gewicht $6^0/_0$iger Natronlauge in NH_3 und 1-Nitro-naphthol-(2) (Li., J.).

$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}N\\NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$

N-Methyl-N-acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{13}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von N-Methyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat (Meldola, Lane, *Soc.* **85**, 1602). — Grünlichgelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 112—113°. — Gibt bei der Reduktion mit Sn + HCl oder Fe + HCl oder Zn + Eisessig das Dimethylnaphthimidazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3486).

$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}N\\N(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$

N-Äthyl-N-acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{14}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von N-Äthyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat (Meldola, Lane, *Soc.* **85**, 1603). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das Methyläthylnaphthimidazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3486).

$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}N\\N(C_2H_5)\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$

N-Palmitoyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{26}H_{38}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Man löst Palmitinsäure-β-naphthylamid in Eisessig und versetzt mit Salpetersäure (D: 1,4) (Sulzberger, D.R.P. 188909; *C.* **1907** II, 1668). — Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol.

Benzoyl-{[naphthyl-(2)]-[1-nitro-naphthyl-(2)]-amin} $C_{27}H_{18}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von N-Benzoyl-β.β-dinaphthylamin mit konz. Salpetersäure auf 50—60° (Ris, *B.* **20**, 2625). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in gelben, durchsichtigen Prismen, die bei 95° unter Verlust des Benzols schmelzen. Die benzolfreie Substanz schmilzt bei 168°. Leicht löslich in warmem Benzol, beträchtlich weniger in Alkohol. — Wird von Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung zum Phenylnaphthylnaphthimidazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3490) reduziert.

$C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}N\\N(C_{10}H_7)\end{smallmatrix}>C\cdot C_6H_5$

Bis-[1-nitro-naphthyl-(2)]-oxamid $C_{22}H_{14}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO—]_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von N.N'-Di-β-naphthyl-oxamid mit einem Gemisch aus Eisessig und Salpetersäure (D: 1,5) (Perkin, *Soc.* **81**, 466). — Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 270°. Sehr schwer löslich.

N-Benzolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Benzolsulfonyl-β-naphthylamin mit Alkohol und Salpetersäure (D: 1,18) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476). — Gelbe Prismen. F: 156°.

N-p-Toluolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonyl-β-naphthylamin mit Alkohol und Salpetersäure (D: 1,18) (A. G. f. A., D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476). — Gelbe Nadeln. F: 159°.

N-Nitroso-N-methyl-1-nitro-naphthylamin-(2), Methyl-[1-nitro-naphthyl-(2)]-nitrosamin $C_{11}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Beim Zugeben von festem $NaNO_2$ zu einer kalt gesättigten Lösung von N-Methyl-1-nitro-naphthylamin-(2) in Eisessig (Meldola, Lane, *Soc.* **85**, 1602). — Strohfarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 100°.

N-Nitroso-N-äthyl-1-nitro-naphthylamin-(2), Äthyl-[1-nitro-naphthyl-(2)]-nitrosamin $C_{12}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyl-[1-nitro-naphthyl-(2)]-nitrosamin (M., L., *Soc.* **85**, 1603). — Silberfarbige Schuppen (aus Alkohol). F: 90°.

5-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben 8-Nitro-naphthylamin-(2) beim Eintragen von getrocknetem β-Naphthylaminnitrat in 10 Tle. stark abgekühlter konz. Schwefelsäure; man gießt die Mischung in die 6—8-fache Menge Wasser und filtriert heiß; die freien Basen werden fraktioniert aus Benzol umkrystallisiert; zunächst scheidet sich das 5-Nitroderivat ab (Friedländer, Szymanski, *B.* **25**, 2077; vgl. Hirsch, D. R. P. 57491; *Frdl.* **3**, 508). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 143,5° (F., S.). Leicht löslich in heißem Alkohol, in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin (F., S.). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (F., S.). — Sulfat. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (F., S.; H.).

Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5-Nitro-naphthylamin-(2) (F., S., *B.* **25**, 2078). — Braungelbe Tafeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 185,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol.

Benzoylderivat $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 5-Nitro-naphthylamin-(2) (F., S., *B.* **25**, 2078). — Nadeln. F: 181,5°.

8-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. *B.* s. im Artikel 5-Nitro-naphthylamin-(2). Man führt die rohe Base in das Acetylderivat über, krystallisiert dieses wiederholt aus Alkohol um und verseift es durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (1:1) (F., S., *B.* **25**, 2077; vgl. HIRSCH, D. R. P. 57491; *Frdl.* **3**, 508). — Rote Nadeln. F: 103,5°. Unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 8-Nitro-naphthylamin-(2) und im Artikel N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195,5°; schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig (F., S., *B.* **25**, 2081).

Benzoylderivat $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (F., S., *B.* **25**, 2081).

x.x-Dinitro-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_{13}O_4N_3 = (O_2N \cdot C_{10}H_6)_2NH$(?) s. S. 1279.

6-Brom-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_2N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 653) durch Bromierung und Behandlung des entstandenen 6-Brom-1-nitro-2-methoxy-naphthalins mit alkoh. Ammoniak bei 160° (DAVIS, *Chem. N.* **74**, 302). Analog auch aus 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (D.). — Gelbe Krystalle. F: 190°.

1.5-Dinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$. Bildung des Acetylderivats s. S. 1316, in dem Artikel Acetylderivat des 1.8-Dinitro-naphthylamins-(2).

1.6-Dinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$. *B.* Durch 6—8-stdg. Erhitzen von 1.6-Dinitro-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 655) mit alkoh. Ammoniak auf 150—160° (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2419). Bei 8-stdg. Erhitzen des 1.6-Dinitro-2-methoxy-naphthalins (Bd. VI, S. 656) mit alkoh. Ammoniak auf 155—160° (GRAEBE, *A.* **335**, 142). Beim Erhitzen des 1.6-Dinitro-2-äthoxy-naphthalins mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 140° (GRAEBE, DREWS, *B.* **17**, 1172) oder mit alkoh. Ammoniak auf 180—190° (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 31). Bei 2-stdg. Erhitzen des Chlordinitronaphthalins (F: 174°) (Bd. V, S. 561), das durch Behandlung von β-Chlor-naphthalin mit konz. Salpetersäure entsteht, mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 140° (SCHEID, *B.* **34**, 1815). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 238° (GR., DR.), 242° (GAESS), 248° (GR.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther (GAESS). Die Salze werden durch Wasser zerlegt (SCH.). — Gibt durch Behandlung mit Natriumnitrit in Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalzlösung mit Alkohol je nach den Versuchsbedingungen 1.6-Dinitro-naphthalin (GR., DR.; GR.; GAESS) oder Anhydro-6-nitro-2-diazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2199) (GAESS, AMMELBURG, *B.* **27**, 2211; SCHEID, *B.* **34**, 1816). Letztere Verbindung entsteht auch bei längerem Stehen der mit Wasser verdünnten Diazoniumsalzlösung (GAESS, AM.).

N-Phenyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eingießen von überschüssigem Anilin in die heiße alkoholische Lösung des Chlordinitronaphthalins (F: 174°) (Bd. V, S. 561), das durch Behandlung von β-Chlor-naphthalin mit konz. Salpetersäure entsteht (SCHEID, *B.* **34**, 1815). — Gelbe Nadeln.

1.8-Dinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Chlor-1.8-dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 561) und alkoh. Ammoniak bei 130° (SCHEID, *B.* **34**, 1817). Aus 1.8-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 656) und alkoh. Ammoniak bei 180—190° (GAESS, *J. pr.* [2] **43**, 33). — Rotgelbe, sechsseitige Tafeln; braune, bläulich fluorescierende tafelähnliche Prismen. F: 222° (SCH.), 223° (G.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr leicht in Aceton (G.). — Gibt durch Behandlung mit Natriumnitrit in Schwefelsäure und Kochen des entstandenen Diazoniumsulfats mit Alkohol 1.8-Dinitro-naphthalin (G.; SCH.). Bei längerem Stehen der mit Wasser verdünnten Diazoniumsalzlösung bildet sich Anhydro-8-nitro-2-diazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2199) (GAESS, AMMELBURG, *B.* **27**, 2214).

Acetylderivat $C_{12}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von β-Acetnaphthalid (S. 1264) mit rauchender Salpetersäure entstehen N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) und N-Acetyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) nebeneinander; bei Behandlung des Reaktionsproduktes mit siedendem Alkohol bleibt N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) ungelöst; aus der alkoh. Lösung krystallisiert ein bei 185° schmelzendes eutektisches Gemisch von N-Acetyl-1.8-dinitro-naphthylamin-(2) und N-Acetyl-1.5-dinitro-naphthylamin-(2) (MASCHKE, Dissertation [Berlin 1886], S. 22; *J.* **1888**, 868; vgl. VESELÝ, JAKEŠ, *Bl.* [4] **33** [1923], 944, 951). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 235°; löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, unlöslich in Alkohol (M.).

5.8-Dinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$. *B.* Aus 5.8-Dinitro-2-äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 656) mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak bei 220—225° (ONUFROWICZ, *B.* **23**, 3362). — Nadeln (aus Toluol). Schwärzt sich von 235° an und ist bei 250° vollkommen schwarz, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Benzol.

N.N′-Bis-[1.x-dinitro-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{12}O_9N_6 = [(O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Kochen von N.N′-Bis-[1-nitro-naphthyl-(2)]-oxamid mit Salpetersäure (D: 1,5) (PERKIN, *Soc.* **61**, 467). — Gelbes, unlösliches Krystallpulver. Zersetzt sich bei hoher Temperatur unter geringer Explosion.

x.x.x.x-Tetranitro-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_{11}O_8N_5 = [(O_2N)_2C_{10}H_5]_2NH$(?) s. S. 1279.

1.6.8-Trinitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1.6.8-Trinitro-2-äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 656) und alkoh. Ammoniak (STAEDEL, *A.* **217**, 174). — Nadeln (aus Toluol). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Toluol. Färbt sich bei 240°, ist bei 266° völlig schwarz und verpufft bei höherem Erhitzen.

x.x.x.x.x.x-Hexanitro-β.β-dinaphthylamin (?) $C_{20}H_9O_{12}N_7 = [(O_2N)_3C_{10}H_4]_2NH$ (?) s. S. 1279.

3. ***Naphthylamin-Derivate, von denen es ungewiß ist, von welchem der beiden Naphthylamine sie abzuleiten sind.***

x-Chlor-x.x.x-trinitro-naphthylamin $C_{10}H_5O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_{10}H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3-Dichlor-x.x.x-trinitro-naphthalin (Bd. V, S. 564) und alkoh. Ammoniak im Wasserbade (CLEVE, *B.* **23**, 957). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in citronengelben Nadeln. F: 252°.

N-Phenyl-x-chlor-x.x.x-trinitro-naphthylamin $C_{16}H_9O_6N_4Cl = (O_2N)_3C_{10}H_3Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Dichlor-x.x.x-trinitro-naphthalin (Bd. V, S. 564) beim Erwärmen mit Anilin (CLEVE, *B.* **23**, 957; *Öf. Sv.* **1890**, 82). — Rote Schuppen. F: 232°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

2. Amine $C_{11}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-1-methyl-naphthalin, 1-Methyl-naphthyl-amin-(2)*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben seinem Acetylderivat bei der Reduktion von 1-Methyl-1.2-naphthochinol-oxim (Bd. VIII, S. 139) mit Essigsäure und Zinkstaub in der Wärme (BARGELLINI, SILVESTRI, *R. A. L.* [5] **18** II, 260; *G.* **37** II, 415). Durch 8-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 664) mit 4 Tln. Chlorcalcium-ammoniak auf ca. 270° (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 444). — Nadeln (aus Benzin). F: 51°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Benzin; schwer löslich in heißem Wasser (F., H.). — Hydrochlorid. Nadeln; schwer löslich in konz. Salzsäure (F., H.). — Sulfat. Schwer löslich (F., H.).

[Formel: Naphthalin mit CH_3 und NH_2]

Acetylderivat $C_{13}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol). F: 189° (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 444).

2. ***1¹-Amino-1-methyl-naphthalin, α-Menaphthylamin*** $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln einer alkoh. Lösung von Thio-α-naphthoesäure-amid (Bd. IX, S. 655) mit Zink und Salzsäure (HOFMANN, *B.* **1**, 101) neben geringen Mengen α.β-Di-[naphthyl-(1)]-äthan (Bd. V, S. 730) (BAMBERGER, LODTER, *B.* **21**, 54). — Äußerst kaustische Flüssigkeit. Kp: 290—293° (Ho.). Zieht sehr begierig CO_2 an (Ho.). — Zur Reduktion mit Natrium und Alkohol vgl. BAMBERGER, LODTER, *B.* **20**, 1708, sowie v. BRAUN, *B.* **55** [1922], 1705. — Beim Erwärmen der Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit wird unter

Stickstoffentwicklung α-Naphthyl-carbinol (Bd. VI, S. 667) gebildet (BA., L., *B.* **21**, 258). — $C_{11}H_{11}N + HCl$. Nadeln (Ho.). — Nitrit $C_{11}H_{11}N + HNO_2$. Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser (B., L., *B.* **21**, 257). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag (Ho.).

3. ***2¹-Amino-2-methyl-naphthalin, β-Menaphthylamin*** $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Thio-β-naphthoesäure-amid $C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$ (Bd. IX, S. 666) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure bei 30—40° (BAMBERGER, BOEKMANN, *B.* **20**, 1117) neben geringen Mengen α.β-Di-[naphthyl-(2)]-äthan (Bd. V, S. 731) (BA., LODTER, *B.* **21**, 52). — Prismen (aus Äther). F: 59—60° (BA., BOE.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther; zieht begierig CO_2 an (BA., BOE.). — $C_{11}H_{11}N + HCl$. Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 260—270°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (BA., BOE.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (BA., BOE.).

3. **2-Amino-1.4-dimethyl-naphthalin, 1.4-Dimethyl-naphthylamin-(2)** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt je 1,5 g des Acetylderivates (s. u.) mit der Lösung von 2 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol einige Stunden auf 150—180° (CANNIZZARO, ANDREOCCI, *G.* **26** I, 15). — Prismen (aus Äther). F: 75°. Kp_{745}: 333°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen das entsprechende Tetramethyl-azonaphthalin $(CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(CH_3)_2$ (Syst. No. 2102), Phthalsäure und Oxalsäure. — $2C_{12}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

[Formel: CH_3, NH_2, CH_3]

Acetylderivat $C_{14}H_{15}ON = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 Tln. 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 668) mit 16 Tln. Salmiak, 24 Tln. wasserfreiem Natriumacetat und 10 Tln. Eisessig auf 270° (C., A., *G.* **26** I, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220°.

8. Monoamine $C_nH_{2n-13}N$.

1. Amine $C_{12}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-diphenyl, 2-Phenyl-anilin*** $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 582) mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, LÜDDENS, *A.* **209**, 351) oder Zinnchlorür und Salzsäure (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 879). Entsteht neben 4-Amino-diphenyl beim Erhitzen von Diazoaminobenzol mit 9 Tln. Paraffinöl auf 150° (HEUSLER, *A.* **260**, 232, 235) oder mit Anilin auf 190—200° (HIRSCH, *B.* **25**, 1974; D.R.P. 62309; *Frdl.* **3**, 36). 50 g Diphenyl-carbonsäure-(2)-amid (Bd. IX, S. 670), verteilt in 300 g Wasser, werden mit NaOBr (40 g Brom, 80 g Natron und 500 g Wasser) verrieben, das Ungelöste wird nochmals mit NaOBr verrieben; beim Einleiten von Wasserdampf in die filtrierte alkalische Lösung entweicht 2-Amino-diphenyl (GRAEBE, RATEANU, *A.* **279**, 266). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 44—45° (HÜ., LÜ.), 45,5° (G., R.), 49° (HEU.); Kp: 296,5—300° (F., S.); Kp_{760}: 299° (G., R.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (F., S.). — Wird durch Braunstein und Schwefelsäure zu 2-Phenyl-benzochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 740) und Benzoesäure oxydiert (F., S.). Beim Erhitzen der Säurederivate mit $ZnCl_2$ auf 250—300° entstehen Phenanthridinderivate, z. B. aus 2-Acetamino-diphenyl ms-Methyl-phenanthridin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3088) (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1184). Beim Überleiten über erhitzten Kalk entsteht Carbazol (Syst. No. 3086) (BLANK, *B.* **24**, 306). — $C_{12}H_{11}N + HCl$. Nadeln (HÜ., LÜ.). — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Blätter, in Wasser schwer löslich (HÜ., LÜ.).

[Formel: $N = C \cdot CH_3$]

2-Formamino-diphenyl $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 2-Amino-diphenyl mit überschüssiger Ameisensäure (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1183). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ entsteht Phenanthridin (Syst. No. 3088).

2-Acetamino-diphenyl $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-diphenyl in Benzol und Essigsäureanhydrid (HEUSLER, *A.* **260**, 236). — Prismen (aus Alkohol). F: 117,5° (GRAEBE, RATEANU, *A.* **279**, 266), 119° (HEU.). Kp: 355° (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1184). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G., R.).

2-Propionylamino-diphenyl $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-diphenyl und überschüssigem Propionsäureanhydrid (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1186). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65°. Siedet gegen 350°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, wenig in Ligroin.

2-Benzamino-diphenyl $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-carbazol-hexahydrid $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_{10} \end{matrix}\!\!>\!N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3073) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (v. BRAUN, *C.* **1909** II, 1993). Aus 2-Amino-diphenyl, Benzoylchlorid und Natronlauge (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1187). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 85—86° (P., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (P., H.). — Beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ entsteht ms-Phenyl-phenanthridin (Syst. No. 3088) (P., H.).

o-Diphenylyl-carbamidsäure-äthylester, o-Xenyl-urethan $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-diphenyl und Chlorameisensäureester (PICTET, HUBERT, *B.* **29**, 1188). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht wenig Phenanthridon (Syst. No. 3117).

5-Chlor-2-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ [1]). *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 582) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, LÜDDENS, *A.* **209**. 349). — Nadeln mit $1H_2O$(?) (aus wäßr. Alkohol). F: 48°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkalilaugen, sehr leicht in Alkohol und Äther. Färbt sich am Lichte braun. — Bildet sehr leicht lösliche Salze, die an Wasser einen Teil ihrer Säure abgeben. — $C_{12}H_{10}NCl + HCl$. Blätter. — $2C_{12}H_{10}NCl + H_2SO_4$. Blätter. — $C_{12}H_{10}NCl + HNO_3$. Blätter. — $2C_{12}H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln.

2. ***3-Amino-diphenyl, 3-Phenyl-anilin*** $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 582) in alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure (JACOBSON, LOEB, *B.* **36**, 4084) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 882). — Nadeln. F: 30° (J., L.; F., S.); Kp_{18}: 176—178°, Kp_{155}: 254° (J., L.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (J., L.; F., S.). Leicht löslich in den organischen Lösungen (J., L.). Färbt sich an der Luft und am Licht dunkel (F., S.). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser (J., L.). — $2C_{12}H_{11}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser) (F., S.). Schwer löslich in Wasser (J., L.).

3-Acetamino-diphenyl $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-diphenyl und Essigsäureanhydrid in siedendem Benzol (F., S., *B.* **37**, 883). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 148°.

3. ***4-Amino-diphenyl, 4-Phenyl-anilin*** $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *Geschichtliches.* Wurde zuerst von HOFMANN, *C. r.* **55**, 901; *J.* **1862**, 344, in den hochsiedenden Rückständen der Anilinfabrikation aufgefunden und unter der Bezeichnung Xenylamin beschrieben. — *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 583) mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *A.* **174**, 212; *B.* **7**, 53; OSTEN, *B.* **7**, 171; HÜBNER, *A.* **209**, 342) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 881; SCHLENK, *A.* **368**, 303). Entsteht neben 2-Amino-diphenyl (S. 1317) beim Erhitzen von Diazoaminobenzol mit 9 Tln. Paraffinöl auf 150° (HEUSLER, *A.* **260**, 232, 233) oder mit Anilin auf 190° bis 200° (HIRSCH, *B.* **25**, 1973; D.R.P. 62309; *Frdl.* **3**, 36). Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von 26 g $AlCl_3$ in das Gemisch aus 12 g Nitrobenzol und 23 g Benzol (FREUND, *M.* **17**, 399). Durch Erhitzen von p-Hydrazodiphenyl (Syst. No. 2075) mit Salzsäure auf 100° neben p-Azodiphenyl (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 452). Aus p-Azodiphenyl (Syst. No. 2103) durch Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (FR., RAS.). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 48—49,5° (HÜ.), 49,5° (SCHU.), 51° (HIRSCH, *B.* **23**, 3706), 53° (HEU.; FR., RAS.). Kp: 302,5° (korr.) (GRAEBE, RATEANU, *A.* **279**, 266 Anm.); Kp_{15}: 191° (SCHL.). Mit Wasserdämpfen flüchtig; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (Ho., HÜ.). — $2C_{12}H_{11}N + HCl$ (HEU.). — $C_{12}H_{11}N + HCl$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (HÜ.). — $2C_{12}H_{11}N + H_2SO_4$. Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser (Ho.; HÜ.). — $C_{12}H_{11}N + HNO_3$. Blättchen; leicht löslich in kaltem Wasser (HÜ.). — Oxalat $2C_{12}H_{11}N + C_2H_2O_4$. Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (HÜ.). — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen; wird nach dem Trocknen graugelb; schwer löslich in kaltem Alkohol (Ho.; HÜ.).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927** I, 90, 92.

4-Diäthylamino-diphenyl $C_{16}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln von 4-Amino-diphenyl mit Äthyljodid und Silberoxyd (HOFMANN, *C. r.* **55**, 903; *J.* **1862**, 345). — Nadeln. Schmilzt unter 100°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Äther. Reagiert neutral. — $C_{16}H_{19}N + HBr$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther. — $C_{16}H_{19}N + HI$. Tafeln. — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Methyl-diäthyl-p-diphenylyl-ammoniumjodid, Methyl-diäthyl-p-xenyl-ammoniumjodid $C_{17}H_{22}NI = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2(CH_3)I$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-diphenyl und Methyljodid (HOFMANN, *C. r.* **55**, 904; *J.* **1862**, 345). — Wird nur durch Silberoxyd zerlegt. Die freie Base reagiert stark alkalisch. — $2C_{17}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Schwer löslich.

4-Formamino-diphenyl $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Amino-diphenyl und Ameisensäureäthylester im Einschlußrohr bei 100° (ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1967). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

4-Acetamino-diphenyl $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim 6—10-stdg. Kochen von 4-Amino-diphenyl mit überschüssiger Essigsäure (HÜBNER, OSTEN, *A.* **209**, 344). Beim Versetzen von 4-Amino-diphenyl in Benzol mit Essigsäureanhydrid (HEUSLER, *A.* **260**, 234) oder, neben dem Diacetylderivat, beim Erhitzen der beiden Reagenzien ohne Lösungsmittel (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 456). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 171° (HEU.), 170—171° (F., R.), 167° (HÜ.). Sehr leicht löslich in Aceton und Methylalkohol (F., R.). Leicht löslich auch in Alkohol (HÜ.). Unzersetzt flüchtig (HÜ.). — Beim Nitrieren entstehen 3-Nitro- und 3.4'-Dinitro-4-acetamino-diphenyl (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 883; vgl. SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1134).

4-Diacetylamino-diphenyl $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°. In Ligroin leicht löslich (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 455).

4-Benzamino-diphenyl $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-diphenyl mit Benzoylchlorid in Chloroform auf 200° (HÜ., *A.* **209**, 346). — F: 226° (HÜ.), 230° (ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1968). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Eisessig (HÜ.).

p-Diphenylyl-carbamidsäure-äthylester, p-Xenyl-urethan $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-diphenyl und Chlorameisensäureäthylester (ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1965). — Nadeln (aus absol. Äther). F: 110°.

N.N'-Bis-p-diphenylyl-thioharnstoff, N.N'-Di-p-xenyl-thioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = (C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-diphenyl mit CS_2 und absol. Alkohol (ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1963) unter Zusatz von etwas Natronlauge (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 457). — Blättchen. F: 228° (Z.), 227,5° (F., R.). Unlöslich (Z.).

p-Diphenylylisocyanat, p-Xenylcarbonimid $C_{13}H_9ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:CO$. *B.* Durch Destillation von p-Xenyl-urethan mit P_2O_5 (ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1965). — Nadeln (aus Äther). Sehr leicht löslich in Äther.

p-Diphenylylisothiocyanat, p-Xenylsenföl $C_{13}H_9NS = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$. *B.* Durch Destillation von N.N'-Di-p-xenyl-thioharnstoff mit P_2O_5 (Z., *B.* **13**, 1965). — Nadeln (aus Äther). F: 58°. Riecht nach Senföl. Sehr leicht löslich in Äther.

p-Diphenylylaminoessigsäure, N-p-Xenyl-glycin $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 4-Amino-diphenyl mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure in Äther und Kochen des gebildeten Salzes mit Wasser (Z., *B.* **13**, 1966). — Blättchen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

Äthylester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und 4-Amino-diphenyl (Z., *B.* **13**, 1966). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 95°.

4'-Chlor-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Man löst 250 g Benzidin in 3,5 l Wasser und 470 g 22%iger Salzsäure in der Wärme, versetzt nach dem Erkalten mit weiteren 470 g Salzsäure und läßt unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 200 g Natriumnitrit in 1 l Wasser hinzufließen; die entstandene Tetrazoverbindung wird sodann mit 250 g Benzidin, gelöst in 3,5 l Wasser und 500 g 22%iger Salzsäure, vermischt und bei 10—20° stehen gelassen; nach 2—3 Tagen zersetzt man die entstandene Lösung von 4-Amino-diphenyl-diazoniumchlorid-(4') nach der SANDMEYERschen Methode mit salzsaurer Kupferchlorür-Lösung, wodurch 4'-Chlor-4-amino-diphenyl abgeschieden wird (GELMO, *B.* **39**, 4176). Bei der Verseifung der [4'-Chlor-diphenylyl-(4)]-oxamidsäure (S. 1320) mittels 60%iger Schwefelsäure (G., *B.* **39**, 4181). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 134° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in warmem Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig löslich in HCl und H_2SO_4. — $C_{12}H_{10}NCl + HCl$. Sehr wenig löslich in

Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{12}H_{10}NCl + H_2SO_4$. Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser, verd. Schwefelsäure und Alkohol.

4'-Chlor-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 4'-Chlor-4-amino-diphenyl mit 10 g Eisessig und 5 g Essigsäureanhydrid (G., *B.* **39**, 4177). — Prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 245° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol und Essigsäure.

[4'-Chlor-diphenylyl-(4)]-oxamidsäure $C_{14}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert [4'-Amino-diphenylyl-(4)]-oxamidsäure (Syst. No. 1786) und setzt die erhaltene Diazoverbindung mit CuCl in HCl um (G., *B.* **39**, 4181). — Gelblichweiße Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 213°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, leicht löslich in warmem verdünnten Ammoniak, schwer in den anderen Alkalien. — Bei der Verseifung mit H_2SO_4 entsteht 4'-Chlor-4-amino-diphenyl. — $NH_4C_{14}H_9O_3NCl$. Nädelchen. Zersetzt sich bei ca. 247°.

4'-Brom-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Analog derjenigen des 4'-Chlor-4-amino-diphenyls. — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton (G., *B.* **39**, 4178, 4182). — $C_{12}H_{10}NBr + HCl$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (G.). — $2C_{12}H_{10}NBr + H_2SO_4$. Gelblichweiße Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in verd. Schwefelsäure (G.).

4'-Brom-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-diphenyl und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (HÜBNER, *A.* **209**, 345; vgl. KENYON, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 3051). Beim 2-stdg. Kochen von 4'-Brom-4-amino-diphenyl mit 10 g Eisessig und 5 g Essigsäureanhydrid (GELMO, *B.* **39**, 4178). — Farblose Nadeln (aus Alkohol) (H.), gelblichweiße Prismen (aus Alkohol) (G.). F: 247° (H.; G.). Löslich in Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Wasser (H.).

[4'-Brom-diphenylyl-(4)]-oxamidsäure $C_{14}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert [4'-Amino-diphenylyl-(4)]-oxamidsäure (Syst. No. 1786) und setzt die erhaltene Diazoverbindung mit CuBr um (G., *B.* **39**, 4182). — Gelblichweiße Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 240°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Mit 60%iger Schwefelsäure entsteht 4'-Brom-4-amino-diphenyl. — $NH_4C_{14}H_9O_3NBr$. Gelblichweiße Nädelchen. Zersetzt sich bei ca. 260°. Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Wasser.

4'-Jod-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}NI = C_6H_4I \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Analog derjenigen des 4'-Chlor-4-amino-diphenyls. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 166° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol; sehr wenig löslich in HCl und H_2SO_4 (G., *B.* **39**, 4179, 4183). — $C_{12}H_{10}NI + HCl$. Gelblichweiße Blättchen. Unlöslich in Mineralsäuren, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (G.). — $2C_{12}H_{10}NI + H_2SO_4$. Gelblichweiße Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und verd. Säuren (G.).

4'-Jod-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}ONI = C_6H_4I \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 4'-Jod-4-amino-diphenyl mit 10 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid (G., *B.* **39**, 4179). — Gelblichweiße Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

[4'-Jod-diphenylyl-(4)]-oxamidsäure $C_{14}H_{10}O_3NI = C_6H_4I \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert [4'-Amino-diphenylyl-(4)]-oxamidsäure (Syst. No. 1786) und setzt die erhaltene Diazoverbindung in verd. Schwefelsäure mit KI um (G., *B.* **39**, 4182). — Gelblichweiße Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 280°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Schwer löslich in verd. Ammoniak. — Mit 60%iger Schwefelsäure entsteht 4'-Jod-4-amino-diphenyl. — $NH_4C_{14}H_9O_3NI$. Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei ca. 290°. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln.

4'-Nitroso-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_2N_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Monoacetyl-benzidin (Syst. No. 1786) und CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **95**, 717). — Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 200° dunkel und ist bei 275° völlig geschmolzen. Löslich in Eisessig mit gelber Farbe.

3-Nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen der entsprechenden Acetylverbindung mit alkoh. Kalilauge (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 882). — Rote Nadeln mit gelbgrünem Flächenschimmer (aus Alkohol). F: 167°.

3-Nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 3.4'-Dinitro-4-acetamino-diphenyl (S. 1321) beim Eintragen eines Gemisches gleicher Volumina Eisessig und Salpetersäure (D: 1,51) in eine auf 70° erwärmte Lösung von 4-Acetamino-diphenyl in der 10-fachen Menge Eisessig (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 881; vgl. SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1134). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Löslich in heißem Alkohol. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 2-Methyl-5-phenyl-benzimidazol

$C_6H_5 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{N} > C \cdot CH_3$ (Syst. No. 3487) reduziert.

3-Nitro-4-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine auf 70° erwärmte Lösung von 1 Tl. 4-Benzamino-diphenyl in 40 Tln. Eisessig mit 10 Tln. rauchender Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist (HÜBNER, *A.* **209**, 346). — Nadeln (aus Eisessig). F: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Eisessig 2.5-Diphenyl-benzimidazol (Syst. No. 3491).

2'-Nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.4'-Dinitro-diphenyl (Bd. V, S. 584) mit alkoh. Schwefelammonium in der Kälte (SCHULTZ, *A.* **174**, 225) oder schneller in der Wärme (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* **207**, 350). — Rote Säulen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch(?) (FOCK, *Z. Kr.* **7**, 37; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 22). F: 97—98°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (SCHU.). — Kann durch Diazotieren und Zersetzen des Diazoniumperbromids mit kochendem Alkohol in 4'-Brom-2-nitro-diphenyl (Bd. V, S. 583) umgewandelt werden (SCHU.; SCHU., SCHM., STR.). Gibt mit Säuren gut krystallisierende Salze (SCHU.). — $C_{12}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (SCHU.).

4'-Nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Dinitro-diphenyl (Bd. V, S. 584) mit alkoh. Schwefelammonium in der Kälte (FITTIG, *A.* **124**, 278). Man suspendiert 12 g 4.4'-Dinitro-diphenyl in 700 ccm Alkohol, fügt 100 g 25%iges Ammoniak hinzu und leitet ca. 4 g H_2S bei gelinder Wärme ein (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **39**, 3479). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (SCHULTZ, *A.* **174**, 222), 200—201° (W., K.). Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol (F.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig 4-Nitro-benzoesäure (SCH.). Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff in heißer alkoh. Lösung 4.4'-Diamino-diphenyl (Syst. No. 1786) (F.), mit Zinkstaub in alkal. Lösung die Diaminoazoverbindung $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 2182) (W., K.). Verbindet sich nur schwer mit Säuren (F.). — Hydrochlorid. Krystallinisch (W., K.). — $C_{12}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag; zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (F.).

4'-Nitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen einer Lösung von 4'-Nitro-4-amino-diphenyl in heißem Eisessig mit etwas Essigsäureanhydrid (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **39**, 3479). — Hellgelbe Nadeln. F: 284° (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 347), 240° (W., K.).

4'-Nitro-4-benzolsulfamino-diphenyl $C_{18}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim 3—4-stdg. Erwärmen gleicher Teile 4'-Nitro-4-amino-diphenyl und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in Pyridin (MORGAN, HIRD, *Soc.* **91**, 1507). — Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 174°.

4'-Nitro-4-[β-naphthalinsulfamino]-diphenyl $C_{22}H_{16}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 4'-Nitro-4-amino-diphenyl und β-Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 173) in Pyridin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 617). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165°. — Natriumsalz. Orangegelbe Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

4'-Nitro-4-[benzolsulfonyl-methyl-amino]-diphenyl $C_{19}H_{16}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man löst 4'-Nitro-4-[β-naphthalinsulfamino]-diphenyl mit der berechneten Menge KOH in absol. Alkohol und erwärmt 3 Stdn. mit überschüssigem CH_3I (MORGAN, HIRD, *Soc.* **91**, 1508). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 132°.

4'-Nitro-4-[β-naphthalinsulfonyl-äthyl-amino]-diphenyl $C_{24}H_{20}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 4'-Nitro-4-[β-naphthalinsulfamino]-diphenyl, Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 620). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°.

3.4'-Dinitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ [1]). *B.* Aus der entsprechenden Acetylverbindung durch Verseifung mit verd. alkoh. Kalilauge (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 883). — Orangegelbe Nadeln oder Täfelchen (aus Alkohol). F: 233°.

3.4'-Dinitro-4-acetamino-diphenyl $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ [1]). *B.* Neben 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl aus 4-Acetamino-diphenyl und HNO_3 in Eisessig-Lösung (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 883). — Hellgelbe Nädelchen (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 240—241°. Unlöslich in Alkohol. — Wird durch Sn und HCl zu 2-Methyl-5-[4-amino-phenyl]-benzimidazol $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3{<}^{NH}_{N}{>}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3719) reduziert.

3.x-Dinitro-4-benzamino-diphenyl $C_{19}H_{13}O_5N_3 = (O_2N)_2C_{12}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 4-Benzamino-diphenyl (S. 1319)

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienenen Arbeit von SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1134, 1139.

mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* **209**, 346). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 206°.

4. ***5-Amino-acenaphthen***[1]) $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-acenaphthen (Bd. V, S. 588) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade oder mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr bei 100° (QUINCKE, *B.* **21**, 1456). Durch Eintragen von 1 Tl. 5-Nitro-acenaphthen in eine siedend heiße Lösung von 5 Tln. Zinnchlorür in 5 Tln. Salzsäure (D: 1,19) (GRAEBE, BRIONES, *A.* **327**, 81). — Nadeln. F: 108° (QU.; G., B.). Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt (G., B.). — Mit CS_2 entsteht der entsprechende Thioharnstoff, während mit CS_2 und alkoh. Kali das entsprechende Senföl gebildet wird (QU.). — $C_{12}H_{11}N + HCl$. Nadeln (QU.). — **Pikrat** $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (QU.). — $C_{12}H_{11}N + HCl + SnCl_2$. Braunrote Prismen (QU.). — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln (QU.).

H_2C—CH_2 … NH_2

5-Acetamino-acenaphthen $C_{14}H_{13}ON = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und Acetylchlorid (QUINCKE, *B.* **21**, 1457; GRAEBE, BRIONES, *A.* **327**, 82). Durch BECKMANNsche Umlagerung des Oxims des 5-Acetyl-acenaphthens (Bd. VII, S. 444) (GRAEBE, HAAS, *A.* **327**, 93). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt in reinem Zustande bei 238°, der Schmelzpunkt wird durch Spuren von Verunreinigung stark erniedrigt (ROWE, DAVIES, *Soc.* **117** [1920], 1347).

5-Diacetylamino-acenaphthen $C_{16}H_{15}O_2N = C_{12}H_9 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen und Essigsäureanhydrid (QUINCKE, *B.* **21**, 1458). — Flitter (aus Alkohol). F: 122°.

5-Benzamino-acenaphthen $C_{19}H_{15}ON = C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-acenaphthen mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid (QUINCKE, *B.* **21**, 1458). Aus dem Oxim des 5-Benzoyl-acenaphthens (Bd. VII, S. 522) durch Umlagerung (GRAEBE, HAAS, *A.* **327**, 97). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (G., H.), 210° (QU.).

N.N'-Di-[acenaphthenyl-(5)]-thioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = (C_{12}H_9 \cdot NH)_2CS$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 5-Amino-acenaphthen mit CS_2 (QUINCKE, *B.* **21**, 1458). — Nädelchen (aus Toluol). F: 192°. Zerfällt beim Kochen mit Anilin in 5-Amino-acenaphthen und N.N'-Diphenyl-thioharnstoff.

[Acenaphthenyl-(5)]-isothiocyanat, [Acenaphthenyl-(5)]-senföl $C_{13}H_9NS = C_{12}H_9 \cdot N:CS$. *B.* Aus 5-Amino-acenaphthen, CS_2 und alkoh. Kali (QUINCKE, *B.* **21**, 1459). — Blättchen (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol.

2. Amine $C_{13}H_{13}N$.

1. ***2-Amino-diphenylmethan, 2-Amino-ditan, 2-Benzyl-anilin*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-diphenylmethan (Bd. V, S. 593) mittels eines siedenden Gemisches aus Zinn und Salzsäure (O. FISCHER, SCHÜTTE, *B.* **26**, 3086) oder mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung, neben 2.2'-Dibenzyl-hydrazobenzol (Syst. No. 2075) (CARRÉ, *C. r.* **148**, 102; *Bl.* [4] **5**, 119; *A. ch.* [8] **19**, 216, 219). — Prismen (aus Äther). F: 52° (C.). Kp_{22}: 190—191°; K_{12}: 172—173° (C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (C.). Mit Wasserdampf flüchtig (O. FI., SCHÜ.). — Geht bei der Destillation über PbO in Acridin (Syst. No. 3088) über (O. FI., SCHÜ.). Durch Diazotierung in Schwefelsäure und Kochen der Lösung des Diazoniumsulfats wird o-Benzyl-phenol (Bd. VI, S. 675) und etwas Fluoren (Bd. V, S. 625) gebildet (O. FI., SCHMIDT, *B.* **27**, 2787). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Weiße Nadeln (aus 2—3%iger Salzsäure). F: 137° (Zers.) (C.), 175° (O. FI., SCHÜ.). Wird durch siedendes Wasser dissoziiert (C.). — $2C_{13}H_{13}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol) (O. FI., SCHM.).

2-[4-Nitro-benzalamino]-diphenylmethan $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Amino-diphenylmethan mit 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) + wenig Alkohol auf 100° (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2787). — Goldgelbe Krystalle (aus einem Gemisch von 2 Tln. Äther + 1 Tl. Alkohol). F: 105°.

2-[4-Oxy-benzalamino]-diphenylmethan $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Amino-diphenylmethan mit 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) auf 100° (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2787). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 110°.

---

[1]) Bezifferung von „Acenaphthen" in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 586.

2-Acetamino-diphenylmethan $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Amino-diphenylmethan mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, SCHÜTTE, *B.* **26**, 3086). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°.

2-Benzamino-diphenylmethan $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-diphenylmethan mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2786). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 116°.

N-Phenyl-N'-[2-benzyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-diphenylmethan und Phenylsenföl (CARRÉ, *C. r.* **148**, 102; *Bl.* [4] **5**, 121; *A. ch.* [8] **19**, 220). — Weißes Krystallpulver. F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N.N'-Bis-[2-benzyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{27}H_{24}N_2S = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$. *B.* Durch Kochen von 2-Amino-diphenylmethan mit CS_2 in alkoh. Lösung (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2786). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 147°. Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, ziemlich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

2. ***3-Amino-diphenylmethan, 3-Amino-ditan, 3-Benzyl-anilin*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-diphenylmethan (Bd. V, S. 593) mit Zinn und Salzsäure (BECKER, *B.* **15**, 2092). — Krystalle (aus Ligroin). F: 46°.

3-Acetamino-diphenylmethan $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-diphenylmethan und Essigsäureanhydrid (B., *B.* **15**, 2092). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 91°.

3. ***4-Amino-diphenylmethan, 4-Amino-ditan, 4-Benzyl-anilin*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei 8—10-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-diphenylmethan (Bd. V, S. 593) mit Zinn und Salzsäure (BASLER, *B.* **16**, 2718). — Krystalle (aus Ligroin). F: 34—35°. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Sulfat. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4-Dimethylamino-diphenylmethan $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation der 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) mit Barythydrat (LIMPRICHT, *A.* **307**, 310). — Blättchen (aus Äther). F: 31°; leicht löslich in Äther, Alkohol und Säuren (LI.). Zur Einw. von salpetriger Säure vgl. LI., sowie O. FISCHER, LOEWE, *J. pr.* [2] **92** [1915], 54. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 115°.

4-Anilino-diphenylmethan $C_{19}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Diphenylamin und einer dem Diphenylamin gleichen Menge $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade; das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, dann mit warmem Alkohol gewaschen, hierauf in warmem Anilin gelöst und mit viel Alkohol gefällt (MELDOLA, *Soc.* **41**, 198). — Pulver. Schmilzt unter vorherigem Erweichen gegen 89°. Leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, unlöslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

4-[Phenyl-benzyl-amino]-diphenylmethan $C_{26}H_{23}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Diphenylamin und einer dem Diphenylamin gleichen Gewichtsmenge $ZnCl_2$ auf 110° (M., *Soc.* **41**, 199). — Löslichkeit ist ähnlich der des 4-Anilino-diphenylmethans.

4-Dibenzylamino-diphenylmethan $C_{27}H_{25}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von trocknem salzsaurem Anilin oder Acetanilid und Benzylchlorid mit $ZnCl_2$ auf 120° (M., *Soc.* **41**, 200). — Ähnlich dem 4-Anilino-diphenylmethan, ist aber in Benzol etwas weniger löslich als dieses. Die Lösung fluoresciert blau.

4. ***a-Amino-diphenylmethan, a-Amino-ditan, [Diphenylcarbin]-amin, Benzhydrylamin*** $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2CH \cdot NH_2$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht neben freiem Dibenzhydrylamin (S. 1324) und etwas Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) bei 2-tägigem Stehen von Diphenylbrommethan (Bd. V, S. 592) mit einem Überschuß an konzentriertem wäßrigem Ammoniak (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **33**, 587). Benzhydrylamin entsteht aus Diphenylnitromethan (Bd. V, S. 594) beim Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge (KONOWALOW, Ж. **29**, 84; *C.* **1894** II, 33) oder mit Zinn und Salzsäure (K., Ж. **33**, 46; *C.* **1901** I, 1002). Aus Benzophenonoxim (Bd. VII, S. 416) in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam (GOLDSCHMIDT, *B.* **19**, 3233) oder mit Natrium in alkoh. Lösung (K., Ж. **33**, 46; *C.* **1901** I, 1002; NOYES, *Am.* **15**, 545), wie auch durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1515; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 141346; *C.* **1903** I, 1162). Entsteht neben Dibenzhydrylamin und Anilin bei allmählichem Eintragen von Natrium in eine heiße alkoh. Lösung von Benzophenonphenylhydrazon (Syst. No. 1962) (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2168). Durch Verseifung von Formyl-benzhydrylamin (S. 1325) mit alkoh. Salzsäure (LEUCKART, BACH, *B.* **19**, 2129). Durch Erwärmen von Benz-

hydrylformamidin (S. 1325) mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1772; D. R. P. 103858; *C.* **1899** II, 948). Man trägt 20 g Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) in eine aus 4,8 g Mg, 31,6 g Brombenzol und 100 ccm Äther bereitete Lösung ein und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 14). — Flüssig. Kp: 288° (M., LI.), 288—289° (LEU., BACH), 295° (FR., BAL.), 299—301° (T., PF.); Kp_{746}: 301—302° (korr.) (K., Ж. **33**, 47; *C.* **1901** I, 1002). $D_0^{21,5}$: 1,0635, $n_D^{21,5}$: 1,59631 (K., Ж. **33**, 47; *C.* **1901** I, 1002). Reagiert stark alkalisch, zieht begierig CO_2 an und liefert dabei ein bei 91° schmelzendes Produkt (LEU., BACH). — Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entsteht Benzophenonoxim (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 704). Wird bei längerem Kochen mit Salzsäure unter Ammoniakabspaltung zersetzt (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 320). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Nadeln. F: 270° (LEU., BACH). Schwer löslich in kaltem Wasser (GOLD.). — Sulfat. Nadeln. F: 210° (BU., LEE.), 244° (M., LI.). — $C_{13}H_{13}N + HNO_3$. Nadeln. F: ca. 200° (Zers.) (K., Ж. **33**, 47; *C.* **1901** I, 1002), 197° (BU., LEE.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (K.). — Acetat. F: 141° (M., LI.). — Oxalat $2C_{13}H_{13}N + C_2H_2O_4$. F: 185—188°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (K., Ж. **33**, 47; *C.* **1901** I, 1002). — $C_{13}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. F: 152—154°; sehr wenig löslich in Wasser (K., Ж. **33**, 47; *C.* **1901** I, 1002). — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (FR., BAL.). Enthält, über H_2SO_4 getrocknet, $2H_2O$ (LEU., BACH; GOLD.; K., Ж. **29**, 84; *C.* **1894** II, 33).

α-Methylamino-diphenylmethan, Methylbenzhydrylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzal-methylamin (Bd. VII, S. 213) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 22). — Krystalle (aus Petroläther). F: 40°. Kp_{20}: 168°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 238°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{15}N + HNO_3$. Blätter (aus Alkohol). F: 146°.

α-Äthylamino-diphenylmethan, Äthylbenzhydrylamin $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzal-äthylamin (Bd. VII, S. 213) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (B., L., *J. pr.* [2] **77**, 23). — Bräunliches Öl. Kp_{20}: 175°. Färbt sich beim Stehen dunkelrot. — $C_{15}H_{17}N + HNO_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 142°. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 240°; F: 248°.

α-Anilino-diphenylmethan, Phenylbenzhydrylamin $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalanilin (S. 195) und Phenylmagnesiumjodid (BUSCH, *B.* **37**, 2693) oder Phenylmagnesiumbromid (B., RINCK, *B.* **38**, 1767). Aus Benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 218), aus Benz-syn-aldoxim (Bd. VII, S. 221), sowie aus dem O-Methyläther und dem öligen O-Benzyläther (Bd. VII, S. 223) des ersteren mit Phenylmagnesiumbromid (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2097). — Prismatische Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 58°; Kp_{20}: 232—234° (B., R.). — Liefert ein öliges Nitrosamin (B., H.). Läßt sich durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin in 4-Amino-triphenylmethan (S. 1342) umlagern (B., R.). — $C_{19}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199°; schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; wird von warmem Wasser zerlegt (B.; B., H.). — $C_{19}H_{17}N + HNO_3$. Nadeln (aus Eisessig + verd. Salpetersäure). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; wird von Wasser zersetzt (B., R.).

α-o-Toluidino-diphenylmethan, o-Tolyl-benzhydrylamin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzal-o-toluidin (S. 788) und Phenylmagnesiumbromid (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1769). — Säulen oder Prismen (aus Alkohol). F: 84°. Kp_{12}: 228—234°. — Lagert sich beim Erhitzen mit salzsaurem o-Toluidin in 4-Amino-3-methyl-triphenylmethan (S. 1345) um. — Hydrochlorid. Büschel derber Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 142°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

α-p-Toluidino-diphenylmethan, p-Tolyl-benzhydrylamin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzal-p-toluidin (S. 910) und Phenylmagnesiumbromid (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1768). — Prismen (aus verdunstendem Alkohol). F: 91°. Kp_{15}: 237—238°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, etwas schwerer in kaltem Alkohol; ziemlich leicht löslich in Ligroin. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 196°; ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Dibenzhydrylamin $C_{26}H_{23}N = [(C_6H_5)_2CH]_2NH$. *B.* Entsteht neben bromwasserstoffsaurem Benzhydrylamin und etwas Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) bei 2-tägigem Stehen von Diphenylbrommethan (Bd. V, S. 592) mit einem Überschuß von konzentriertem wäßrigem Ammoniak (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **33**, 587). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in Benzol; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Indifferent; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. — Methyljodid und Acetylchlorid wirken bei 100° nicht ein. — Pikrat. Blättchen (aus Benzol). Sehr wenig löslich in Benzol.

α-Benzalamino-diphenylmethan, Benzal-benzhydrylamin $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd mit Benzhydrylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2169). — F: 98—99°.

Cinnamal-benzhydrylamin $C_{22}H_{19}N = (C_6H_5)_2CH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Benzhydrylamin (M., L., *B.* **26**, 2170). — F: 128°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Dibromid des Cinnamal-benzhydrylamins $C_{22}H_{19}NBr_2$. Zur Frage der Konstitution vgl. JAMES; JUDD, *Soc.* **105** [1914], 1427). — *B.* Aus Cinnamal-benzhydrylamin in Eisessig und Brom (M., L., *B.* **26**, 2170). — Nadeln. Zersetzt sich bei 170—180°. Schwer löslich in Eisessig.

α-Salicylalamino-diphenylmethan, Salicylal-benzhydrylamin $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und Benzhydrylamin (M., L., *B.* **26**, 2170). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

α-Anisalamino-diphenylmethan, Anisal-benzhydrylamin $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Benzhydrylamin (M., L., *B.* **26**, 2170). — F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Formamino-diphenylmethan, Formyl-benzhydrylamin $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Benzophenon mit $1^1/_2$ Tln. festem Ammoniumformiat auf 200—220° (LEUCKART, BACH, *B.* **19**, 2129). Durch Kochen von Benzhydrylformamidin mit verd. Natronlauge (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1772). — Nadeln (aus Wasser). F: 132° (L., B.), 131—132° (G., SCH.). Siedet unzersetzt oberhalb 360° (L., B.).

Benzhydrylformamidin $C_{14}H_{14}N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CH:NH$ bezw. $(C_6H_5)_2CH \cdot N:CH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei allmählichem Eintragen von 7 g $AlCl_3$ in ein eiskaltes Gemisch aus 11 g Benzol und 10 g salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1771). Man gießt vorsichtig in 150 ccm Eiswasser, das mit einigen Tropfen HCl versetzt ist, und fällt die erhaltene Lösung durch konz. Salzsäure. — Flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. F: 118—120°. Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Natronlauge in NH_3 und Formylbenzhydrylamin, resp. Ameisensäure und Benzhydrylamin. — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. — $2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°.

α-Acetamino-diphenylmethan, Acetyl-benzhydrylamin $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl (S. 1326) und Thioessigsäure in Benzol (WHEELER, *Am.* **26**, 354). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch konz. Salzsäure leicht verseift.

α-Benzamino-diphenylmethan, Benzoyl-benzhydrylamin $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzhydrylamin durch Benzoylierung (BUSCH, LEEFHEHM, *J. pr.* [2] **77**, 14). Aus Benzhydrylsenföl und Thiobenzoesäure in Benzol (WHEELER, *Am.* **26**, 354). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167° (WH.), 172° (B., L.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Wasser (B., L.). — Wird durch Kochen mit Alkali nicht, mit konz. Salzsäure und Alkohol schwer verseift (WH.).

Benzhydrylharnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Benzhydrylamin und Kaliumcyanat (LEUCKART, BACH, *B.* **19**, 2130). — F: 143°.

Benzhydrylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und alkoh. Ammoniak (WHEELER, *Am.* **26**, 355). — Nadeln. F: 189°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N-Methyl-N'-benzhydryl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und Methylamin in Alkohol (WH., *Am.* **26**, 355). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 152°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N-Diäthyl-N'-benzhydryl-thioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und Diäthylamin (WH., *Am.* **26**, 355). — Nadeln. F: 112—113°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N.N-Diisobutyl-N'-benzhydryl-thioharnstoff $C_{22}H_{30}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und Diisobutylamin (Bd. IV, S. 166) (WH., *Am.* **26**, 355). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°. Unlöslich in Alkali. — Wird durch alkal. Bleiacetatlösung nicht entschwefelt.

N-Phenyl-N'-benzhydryl-thioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzhydrylamin mit Phenylsenföl (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2170). Aus Benzhydrylsenföl und Anilin (WHEELER, *Am.* **26**, 356). — Sandiges, aus Prismen bestehendes Pulver (aus Toluol + Benzoesäureäthylester). F: 178° (WH.), 180,5° (M., L.). Schwer löslich in Alkohol (WH.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-benzhydryl-thioharnstoff $C_{21}H_{20}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und Methylanilin (WHEELER, *Am.* **26**, 356). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°.

N-β-Naphthyl-N'-benzhydryl-thioharnstoff $C_{24}H_{20}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und β-Naphthylamin (WH., *Am.* **26**, 356). — Nadeln. F: 179°.

Benzhydrylisothiocyanat, Benzhydrylsenföl $C_{14}H_{11}NS = (C_6H_5)_2CH\cdot N:CS$. *B.* Aus Diphenylbrommethan und Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung (WH., *Am.* **26**, 353). — Prismen (aus Alkohol). F: 61°; Kp_{37-38}: 222—225°. — Wird durch Kochen mit alkal. Bleiacetatlösung entschwefelt.

Thionyl-benzhydrylamin $C_{13}H_{11}ONS = (C_6H_5)_2CH\cdot N:SO$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzhydrylamin in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid (MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2169). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp_{35}: 88°. — Beim Erhitzen auf 150° bis 200° entsteht Benzophenon.

Benzolsulfonyl-benzhydrylamin $C_{19}H_{17}O_2NS = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 182°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Natronlauge (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 14).

5. ***4'-Amino-2-methyl-diphenyl, 4-o-Tolyl-anilin***[1]) $C_{13}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-2-methyl-diphenyl (Bd. V, S. 597) mit Zinn und Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **28**, 405). — Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Das Sulfat ist sehr schwer löslich.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadelbüschel (aus Ligroin). F: 147°; schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (B., *B.* **28**, 405).

6. ***2'-Amino-4-methyl-diphenyl, 2-p-Tolyl-anilin*** $C_{13}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2'-Benzamino-4-methyl-diphenyl $C_{20}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Benzoyl-2-methyl-carbazol-hexahydrid $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_9(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3073) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (v. BRAUN, Festschrift OTTO WALLACH [Göttingen 1909], S. 348; *C.* **1909** II, 1993). — F: 121°.

7. ***4'-Amino-4-methyl-diphenyl, 4-p-Tolyl-anilin***[1]) $C_{13}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-4-methyl-diphenyl (Bd. V, S. 597) mit Zinn und Salzsäure (CARNELLEY, *Soc.* **29**, 20; *J.* **1876**, 419). — Krystalle. F: 93—97°. — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Schmilzt unter Schwärzung bei 280—283°. Sehr schwer löslich.

8. ***x-Amino-x-methyl-diphenyl (?)*** $C_{13}H_{13}N = CH_3\cdot C_{12}H_8\cdot NH_2$ (?). *B.* Wurde aus bei 280—320° siedenden Nachläufen der Anilinfabrikation isoliert (JACKSON, *B.* **8**, 968). — Prismen. F: 46,5—47,5° (J., *B.* **10**, 961). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (J., *B.* **8**, 969). — Gibt mit Chloroform und alkoh. Kalilauge die Isonitrilreaktion (J., *B.* **8**, 969). — Salze: J., *B.* **8**, 969. — $C_{13}H_{13}N + HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. — Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{13}H_{13}N + HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Etwas löslich in Wasser und Alkohol.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_{12}H_8\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 114,2°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (J., *B.* **8**, 970).

3. Amine $C_{14}H_{15}N$.

1. ***a-Amino-dibenzyl, a-Amino-a.β-diphenyl-äthan, [Phenyl-benzyl-carbin]-amin, a.β-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) mit 2 Tln. trocknem Ammoniumformiat im Druckrohr auf 220—230° und Verseifung des entstandenen Formylderivates durch 2—3-stdg. Kochen mit alkoh. Kali (LEUCKART, JANSSEN, *B.* **22**, 1409). Entsteht neben Dibenzyl beim Behandeln des Benzil-bis-phenylhydrazons vom Schmelzpunkt 235° (β-Benzilosazon) (Syst. No. 1974) mit Zinkstaub und Essigsäure (PURGOTTI, *G.* **23** II, 226). Bei der Reduktion von a-Nitro-dibenzyl (Bd. V, S. 603) mit Zinn + Salzsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1860). Aus Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther, neben Bis-[a.β-diphenyl-äthyl]-amin (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 12). — Flüssigkeit. Kp_{750}: 310—311° (P.); Kp_{737}: 309—310° (LEU., J.); Kp_{15}: 174—176° (B., LEE.). D^{15}: 1,031 (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; reagiert stark alkalisch (LEU., J.). — Gibt beim Erwärmen seines salzsauren Salzes mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von KLIEGL, HUBER, *B.* **53** [1920], 1646.

Phenyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 683) (Leu., J.; vgl. P.). — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 242—243° (P.), 245° (B., Lee.), 251,5—252,5° (K.). — Oxalat $2C_{14}H_{15}N + C_2H_2O_4$. F: 158°; löslich in Wasser und Alkohol (P.). — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. H_2O (K.). Schmilzt gegen 188° (P.).

α-Anilino-dibenzyl, α-Anilino-α.β-diphenyl-äthan, Phenyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-amin $C_{20}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalanilin (S. 195) und Benzylmagnesiumchlorid, neben Anilin und Dibenzyl (Busch, Rinck, *B.* **38**, 1766). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 56°; Kp_{18}: 247—248°. — Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin entsteht α.β-Diphenyl-α-[4-amino-phenyl]-äthan (S. 1345). — $C_{20}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Wasser partiell hydrolysiert. — Nitrat. Stabförmige Krystalle (aus verd. Salpetersäure). F: 132°.

Bis-[α.β-diphenyl-äthyl]-amin, α.β.α'.β'-Tetraphenyl-diäthylamin $C_{28}H_{27}N = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2NH$. *B.* Aus Hydrobenzamid und Benzylmagnesiumchlorid in Äther, neben α.β-Diphenyl-äthylamin (Busch, Leefhelm, *J. pr.* [2] **77**, 13). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99—100°. Kp_{16}: 266—268°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser.

α-Acetamino-dibenzyl, α-Acetamino-α.β-diphenyl-äthan, Acetyl-[α.β-diphenyl-äthylamin] $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Amino-dibenzyl in Äther und Essigsäureanhydrid (Leuckart, Janssen, *B.* **22**, 1412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

α-Benzamino-dibenzyl, α-Benzamino-α.β-diphenyl-äthan, Benzoyl-[α.β-diphenyl-äthylamin] $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Amino-dibenzyl mit Benzoylchlorid in Äther (L., J., *B.* **22**, 1412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°.

N.N'-Bis-[α.β-diphenyl-äthyl]-oxamid $C_{30}H_{28}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO—]_2$. *B.* Beim Vermischen von 2 g α-Amino-dibenzyl mit 0,5 g Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) in Äther (Purgotti, *G.* **23** II, 229). — Nadeln (aus Benzol). F: 212°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

[α.β-Diphenyl-äthyl]-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des α-Amino-dibenzyls (s. o.) und Kaliumcyanat (Leuckart, Janssen, *B.* **22**, 1411). — Nadeln. F: 98—99°.

N-Phenyl-N'-[α.β-diphenyl-äthyl]-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Amino-dibenzyl und Phenylisocyanat in Äther (L., J., *B.* **22**, 1411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

N-Phenyl-N'-[α.β-diphenyl-äthyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{20}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der äther. Lösung von α-Amino-dibenzyl mit Phenylsenföl (L., J., *B.* **22**, 1412). — Blättchen (aus Alkohol). F: 170°.

N-Nitroso-[bis-(α.β-diphenyl-äthyl)-amin], Bis-[α.β-diphenyl-äthyl]-nitrosamin $C_{28}H_{26}ON_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2N\cdot NO$. *B.* Aus Bis-[α.β-diphenyl-äthyl]-amin (s. o.) in Eisessig mit Natriumnitritlösung bei 60—70° (Busch, Leefhelm, *J. pr.* [2] **77**, 13). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther.

2. ***α-Phenyl-α-[4-amino-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem [dl-α-Phenäthyl]-anilin (S. 1095) mit salzsaurem Anilin auf 210—220° (Busch, Rinck, *B.* **38**, 1763). — $2C_{14}H_{15}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

α-Phenyl-α-[4-benzamino-phenyl]-äthan $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-α-[4-amino-phenyl]-äthan und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann (B., R., *B.* **38**, 1764). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol; schwer löslich in Äther.

3. ***α-Amino-α.α-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH_2$.

α-Anilino-α.α-diphenyl-äthan, Phenyl-[α.α-diphenyl-äthyl]-amin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon-anil (S. 199) und Phenylmagnesiumbromid (Plancher, Ravenna, *R. A. L.* [5] **15** II, 560). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94—96°.

4. ***β-Amino-α.α-diphenyl-äthan, β.β-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Diphenylmethan bei der Reduktion von Diphenylacetonitril (Bd. IX, S. 674) mit Natrium und Alkohol (Freund, Immerwahr, *B.* **23**, 2845). — Öl. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Nadeln oder Platten. F: 255°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver.

5. ***4'-Amino-2-methyl-diphenylmethan, [4-Amino-phenyl]-o-tolyl-methan*** $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 4-Nitro-toluol in 5—10 Tln. konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **26**, 1852; BAYER & Co., D.R.P. 75621; *Frdl.* **3**, 54). Bei kurzem Erhitzen von 4-Amino-benzylalkohol (Syst. No. 1855) mit 2 g 4-Nitro-toluol und 8 ccm konz. Schwefelsäure auf 160—170° (G., KOPPERT, *B.* **26**, 2811). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 119° (G.). — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (G.).

5-Nitro-4'-benzalamino-2-methyl-diphenylmethan $C_{21}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan und Benzaldehyd (G., *B.* **26**, 1854). — Nadeln. F: 194°.

5-Nitro-4'-acetamino-2-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan und Essigsäureanhydrid (G., *B.* **26**, 1853). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 174°.

5-Nitro-4'-benzamino-2-methyl-diphenylmethan $C_{21}H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan und Benzoylchlorid (G., *B.* **26**, 1853). — Nadeln. F: 185°.

5-Nitro-4'-[ω-phenyl-thioureido]-2-methyl-diphenylmethan $C_{21}H_{19}O_2N_3S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan in Alkohol mit Phenylsenföl (G., *B.* **26**, 1853). — Blättchen. F: 167°.

x.x-Dibrom-5-nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot C_{13}H_7Br_2(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan mit Brom in Eisessig (G., *B.* **26**, 1854). — Blättchen. F: 150°.

6. ***α-Amino-2-methyl-diphenylmethan, [Phenyl-o-tolyl-carbin]-amin, 2-Methyl-benzhydrylamin*** $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Entsteht bei der Reduktion einer alkoh. Lösung von Phenyl-o-tolyl-ketoxim (Bd. VII, S. 439) mit Natriumamalgam und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2806). — Öl. Kp_{721}: 299°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Bräunt sich von 220° an und ist bei 249° völlig geschmolzen.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von 2-Methyl-benzhydrylamin mit Essigsäureanhydrid (G., ST., *B.* **24**, 2806). — Säulen (aus Alkohol). F: 124°.

7. ***2-Aminomethyl-diphenylmethan, 2-Benzyl-benzylamin*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer siedenden Lösung von 10 g 2-Benzyl-benzonitril (Bd. IX, S. 676) in 200 ccm absol. Alkohol mit 20 g Natrium (CASSIRER, *B.* **25**, 3024). Bei der Reduktion des genannten Nitrils mit Magnesium-Kupfer-Paar oder DEVARDAscher Kupfer-Aluminium-Zink-Legierung (BRUNNER, RAPIN, *C.* **1908** II, 677). — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Amylalkohol). Zersetzt sich bei 220°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197° (C.).

8. ***α-Amino-3-methyl-diphenylmethan, [Phenyl-m-tolyl-carbin]-amin, 3-Methyl-benzhydrylamin*** $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-m-tolyl-ketoxim (Bd. VII, S. 440), gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2807). — Öl. Kp_{724}: 299°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Nadeln. Beginnt bei 220° sich zu bräunen und ist bei 243° völlig geschmolzen.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-benzhydrylamin mit Essigsäureanhydrid (G., ST., *B.* **24**, 2808). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°.

9. ***α-Amino-4-methyl-diphenylmethan, [Phenyl-p-tolyl-carbin]-amin, 4-Methyl-benzhydrylamin*** $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben p-Toluylsäure-anilid (S. 276) bei der Reduktion von Phenyl-p-tolyl-ketoxim (Bd. VII, S. 441), gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Essigsäure (G., ST., *B.* **24**, 2800). — Öl. Kp_{723}: 296°. — Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung des salzsauren Salzes mit Rhodankaliumlösung erhielten GOLDSCHMIDT, STÖCKER eine in Nadeln krystallisierende, bei 101° schmelzende Verbindung, die nach einer Privatmitteilung von WHEELER vielleicht das rhodanwasserstoffsaure Salz des 4-Methyl-benzhydrylamins ist. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Prismen. F: 252°. — **Tartrat** $2C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_6$. Nädelchen. F: 72—73°. — **Saures Tartrat** $C_{14}H_{15}N + C_4H_6O_6$. Nadeln. F: 157°. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag. F: 119°.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-benzhydrylamin mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2802). Durch Einw. von Thioessigsäure auf 4-Methyl-benzhydrylsenföl (S. 1329) (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **24**, 747). — Farblose Prismen (aus Äther). F: 129,5—131° (WH., J.), 131° (G., ST.).

[4-Methyl-benzhydryl]-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem salzsauren 4-Methyl-benzhydrylamin und Kaliumcyanat (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2802). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 158°.

N-Phenyl-N'-[4-methyl-benzhydryl]-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-benzhydrylamin in Äther und Phenylisocyanat (S. 437) (GO., ST., *B.* **24**, 2802). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 206°.

[4-Methyl-benzhydryl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Lösen von 4-Methyl-benzhydrylsenföl in alkoh. Ammoniak (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **24**, 747). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°.

N-Phenyl-N'-[4-methyl-benzhydryl]-thioharnstoff $C_{21}H_{20}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-benzhydrylsenföl und Anilin (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 747). — Prismen (aus Alkohol). F: 159°.

N-β-Naphthyl-N'-[4-methyl-benzhydryl]-thioharnstoff $C_{25}H_{22}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 4-Methyl-benzhydrylsenföl und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 748). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

4-Methyl-benzhydrylisothiocyanat, 4-Methyl-benzhydrylsenföl $C_{15}H_{13}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N:CS$. *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen einer Lösung von Phenyl-p-tolyl-brom-methan (Bd. V, S. 608) in Benzol mit Kaliumrhodanid (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 747). — Öl, dessen Dämpfe die Augen reizen.

10. ***4-Amino-3.3'-dimethyl-diphenyl*** $C_{14}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$.

4'-Nitroso-4-acetamino-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{16}H_{16}O_2N_2 = ON \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-o-tolidin (Syst. No. 1787) und CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **95**, 717). — Hellbraune Krusten (aus Alkohol). F: 154—155°. Schwer löslich in Äther, leicht in Eisessig mit hellgelber Farbe.

4'-Nitro-4-amino-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{14}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenyl (Bd. V, S. 610) in heißem Alkohol mit einer heißen wäßrigen Natriumpolysulfidlösung (SCHULTZ, ROHDE, VICARI, *A.* **352**, 121). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°. — Gibt mit Zinn und Salzsäure o-Tolidin (Syst. No. 1787).

4. Amine $C_{15}H_{17}N$.

1. ***α-Amino-α.γ-diphenyl-propan, α.γ-Diphenyl-propylamin*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus dem anti- oder dem syn-Phenyl-styryl-ketoxim von HENRICH (Bd. VII, S. 481) mit Natrium in siedendem absol. Alkohol (HENRICH, *A.* **351**, 180, 184). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Farblose Nädelchen (aus verd. Salzsäure). F: 195°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Saures Tartrat $C_{15}H_{17}N + C_4H_6O_6$. Nadeln. F: 168°. — Pikrat $C_{15}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

2. ***β-Amino-α.γ-diphenyl-propan, [Dibenzylcarbin]-amin, β.β'-Diphenyl-isopropylamin*** $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Dibenzylketoxim (Bd. VII, S. 446) mit Alkohol und Natrium (NOYES, *Am.* **14**, 226). — F: 47°; Kp: 330°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. F: 205°. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Schuppen.

[Dibenzylcarbin]-dithiocarbamidsäure $C_{16}H_{17}NS_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot NH \cdot CS_2H$. — Salz des [Dibenzylcarbin]-amins $C_{16}H_{17}NS_2 + C_{15}H_{17}N$. *B.* Aus [Dibenzylcarbin]-amin und CS_2 (NOYES, *Am.* **14**, 228). — Krystalle. F: 141—143° (Zers.).

3. ***γ-Amino-α.β-diphenyl-propan, β.γ-Diphenyl-propylamin*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Dibenzyl (Bd. V, S. 598) bei allmählichem Übergießen von 75 g Natrium mit einer siedenden alkoholischen Lösung von 30 g α-Phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 692) (FREUND, REMSE, *B.* **23**, 2859). Bei der Reduktion von γ-Nitro-α.β-diphenyl-propan (Bd. V, S. 614) (KONOWALOW, DOBROWOLSKI, Ж. **37**, 553; *C.* **1905** II, 826). — Dickes Öl. Kp: 315—317° (F., R.). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 188° bis 190° (F., R.), 177—178° (K., D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (F., R.). — $C_{15}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 144—145° (F., R.). — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Krystallmasse; zersetzt sich bei 153° (F., R.). Rote Krystalle; F: 180° (K., D.).

γ-Diacetylamino-α.β-diphenyl-propan $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 2 g des salzsauren γ-Amino-α.β-diphenylpropans mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (FREUND, REMSE, *B.* **23**, 2862). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[β.γ-diphenyl-propyl]-oxamid $C_{32}H_{32}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von 2 g γ-Amino-α.β-diphenyl-propan mit 0,3 g Oxalsäurediäthylester in Äther am Rückflußkühler (F., R., *B.* **23**, 2862). — Krystallinische Masse. F: 115—116°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

[β.γ-Diphenyl-propyl]-harnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Eindampfen von 1 g des salzsauren γ-Amino-α.β-diphenyl-propans mit 1 g Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbade (F., R., *B.* **23**, 2861). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 112°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-N'-[β.γ-diphenyl-propyl]-thioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 1,5 g γ-Amino-α.β-diphenylpropan in Alkohol mit 1 g Phenylsenföl (F., R., *B.* **23**, 2862). — Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4. ***α-Amino-4.4'-dimethyl-diphenylmethan, [Di-p-tolyl-carbin]-amin, 4.4'-Dimethyl-benzhydrylamin*** $C_{15}H_{17}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben p-Toluylsäure-p-toluidid (S. 929) bei der Reduktion von 5 g Di-p-tolyl-ketoxim (Bd. VII, S. 452) in Alkohol bei 60° mit 105 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam und Essigsäure (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2798). Durch Kochen des nicht näher beschriebenen [4.4'-Dimethylbenzhydryl]-formamidins, welches durch Einw. von Toluol auf salzsaures Dichlormethylformamidin (Bd. II, S. 90) in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht, mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1773; BAYER & Co., D. R. P. 103858; *C.* **1899** II, 949). — Nadeln (aus Ligroin). F: 93° (GO., ST.), 92° (GA., SCH.). Kp: 317—318° (GA., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Ligroin (GO., ST.). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Nadeln. Beginnt bei 200° sich zu bräunen und ist bei 235° geschmolzen; schwer löslich in kaltem Wasser (GO., ST.).

α-[4-Oxy-benzalamino]-4.4'-dimethyl-diphenylmethan, N-[4-Oxy-benzal]-4.4'-dimethyl-benzhydrylamin $C_{22}H_{21}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dimethyl-benzhydrylamin und 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1773). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188°.

α-Acetamino-4.4'-dimethyl-diphenylmethan, N-Acetyl-4.4'-dimethyl-benzhydrylamin $C_{17}H_{19}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dimethyl-benzhydrylamin mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2799). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

[4.4'-Dimethyl-benzhydryl]-harnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Zugießen einer Lösung von Kaliumcyanat zu einer heißen wäßrigen Lösung des salzsauren 4.4'-Dimethyl-benzhydrylamins (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2799). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 152°.

N-Phenyl-N'-[4.4'-dimethyl-benzhydryl]-thioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4.4'-Dimethyl-benzhydrylamin mit Phenylsenföl (GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, *B.* **31**, 1774). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

5. Amine $C_{16}H_{19}N$.

1. ***α-Amino-α.γ-diphenyl-butan, α.γ-Diphenyl-butylamin*** $C_{16}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Oximen des Dypnons (Bd. VII, S. 489) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (HENRICH, *A.* **351**, 176). — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Nädelchen (aus verd. Salzsäure). F: 228°. — Saures Oxalat $C_{16}H_{19}N + C_2H_2O_4$. Nädelchen. F: 136°. — Saures Tartrat $C_{16}H_{19}N + C_4H_6O_6$. Nadeln. F: 234°. — Pikrat $C_{16}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, aus Wasser umkrystallisierbarer Niederschlag. F: 195°.

2. ***β-Aminomethyl-α.γ-diphenyl-propan, γ.γ'-Diphenyl-isobutylamin, β.β-Dibenzyl-äthylamin*** $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von Dibenzylmalonsäuredinitril (Bd. IX, S. 938) mit absol. Alkohol und Natrium (ERRERA, BERTÈ, *G.* **26** II, 226). — Flüssig. Unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 189—190°. Sehr leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{16}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (aus kochendem Wasser). F: 216—218° (Zers.).

9. Monoamine $C_nH_{2n-15}N$.

1. Amine $C_{13}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-fluoren*** $C_{13}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des salzsaures Salzes der 4-Amino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 1908) mit gelöschtem Kalk (STRASBURGER, *B.* **16**, 2347). Beim Eintragen einer heißen alkoholischen Lösung von 2-Nitro-fluoren (Bd. V, S. 628) in eine Mischung von Zinn und rauchender Salzsäure (ST., *B.* **17**, 108). Bei der Reduktion von 2-Nitro-fluoren in siedendem Methylalkohol mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure (AUSTIN, *Soc.* **93**, 1765). Durch Reduktion von 2-Nitro-fluoren mit Zinkstaub und Chlorcalcium in siedender verdünnt-alkoholischer Lösung (DIELS, *B.* **34**, 1759). — Büschelförmig verwachsene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125° (STR.), 129° (AU.), 130° (korr.) (DIELS). Kondensiert sich mit α-Naphthol und Methylenjodid zu dem Acridinderivat der Formel I

I. II.

oder II (Syst. No. 3096) (AU.). Die salzsaure Lösung färbt den Fichtenspan intensiv feuerrot (DIELS). — Hydrochlorid. Blättchen. Schwer löslich (DIELS). — Sulfat. Blättchen (DIELS).

2-Acetamino-fluoren $C_{15}H_{13}ON = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-fluoren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (STRASBURGER, *B.* **17**, 108). Durch 7-stdg. Kochen von 20 g 2-Amino-fluoren mit 200 ccm Eisessig (DIELS, SCHILL, TOLSON, *B.* **35**, 3285). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 191° (korr.) (D., SCH., T.), 187—188° (STR.). — Liefert beim Nitrieren in Eisessig 3-Nitro- und 7-Nitro-2-acetamino-fluoren (D., SCH., T.; vgl. auch ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] **118** [1928], 265).

3-Nitro-2-amino-fluoren $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_8 \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. ECKERT, LANGECKER, *J. pr.* [2] **118** [1928], 263. — *B.* Durch Nitrieren von 2-Acetamino-fluoren in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4), Kochen des entstehenden Gemisches mit Salzsäure und Fällen mit Wasser; in Lösung bleibt 7-Nitro-2-amino-fluoren (DIELS, SCHILL, TOLSON, *B.* **35**, 3286). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 206° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, leichter in Eisessig. Die Salze werden von Wasser zerlegt. — $C_{13}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Bronzeglänzende Krystallbüschel (aus Eisessig + konz. Salzsäure).

7-Nitro-2-amino-fluoren $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_8 \cdot NH_2$. *B.* s. o. beim 3-Nitro-2-amino-fluoren. — Orangerote Prismen. F: 232° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (D., SCH., T., *B.* **35**, 3288).

2. ***9-Amino-fluoren, [Diphenylencarbin]-amin*** $C_{13}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Fluorenonoxim (Bd. VII, S. 467) mit Zink und Eisessig (WEGERHOFF, *A.* **252**, 36; KERP, *B.* **29**, 231; J. SCHMIDT, STÜTZEL, *B.* **41**, 1246; *A.* **370**, 4, Anm. 8; vgl. dazu KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* **59** [1926], 634, 635). — Nadeln (aus Ligroin). F: 61,5° bis 62,5° (KL., WÜ., WEI.), 53—55° (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1248), 50—60° (WEG.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Chloroform, weniger in Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser (WEG.; J. SCH., ST., *B.* **41**, 1248). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1248). — Hydrierung durch Natrium und Amylalkohol: J. SCH., ST., *A.* **370**, 19. — $C_{13}H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol) (WEG.); Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1249). — $C_{13}H_{11}N + HNO_3$. Nadeln. F: 180° (Zers.) (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1249). — Pikrat $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 180° braun und schmilzt bei ca. 240° (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1249). — Acetat. F: 161° (KUHN, JACOB, *B.* **58** [1925], 1439, 2232; KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* **59** [1926], 634, 635).

9-Benzalamino-fluoren $C_{20}H_{15}N = C_{13}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Amino-fluoren und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, STÜTZEL, *B.* **41**, 1250). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 141°.

9-Acetamino-fluoren $C_{15}H_{13}ON = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Amino-fluoren und Acetanhydrid auf dem Wasserbade (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1250). — Nadeln. F: 260—261°.

9-Benzamino-fluoren $C_{20}H_{15}ON = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Amino-fluoren in Äther durch Benzoylchlorid und Natronlauge (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1250). — Nadeln (aus Alkohol). F: 260—261°.

[Fluorenyl-(9)]-harnstoff $C_{14}H_{12}ON_2 = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 9-Amino-fluoren und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1250). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 300° noch nicht.

N'-Phenyl-N-[fluorenyl-(9)]-harnstoff $C_{20}H_{16}ON_2 = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Amino-fluoren und Phenylisocyanat in Äther (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1251). — F: ca. 310° (Zers.).

N.N'-Di-[fluorenyl-(9)]-thioharnstoff $C_{27}H_{20}N_2S = (C_{13}H_9 \cdot NH)_2CS$. *B.* Beim 6-stdg. Kochen von 9-Amino-fluoren mit Alkohol und CS_2 (J. SCH., ST., *B.* **41**, 1251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 243°.

2. Amine $C_{14}H_{13}N$.

1. ***2-Amino-stilben, α-Phenyl-β-[2-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 5 g 2-Nitro-stilben (Bd. V, S. 636) in 20 g Eisessig mit der berechneten Menge Zinnchlorür in Eisessig (SACHS, HILPERT, *B.* **39**, 904). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 106°. Die Lösungen, besonders die in Äther, fluorescieren blau.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-stilben und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen (S., H., *B.* **39**, 904). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

4-Nitro-2-amino-stilben $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge $SnCl_2$ in Eisessig-Chlorwasserstoff auf 2.4-Dinitro-stilben (Bd. V, S. 636) (THIELE, ESCALES, *B.* **34**, 2845). — Ziegelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 142° bis 143°. Löst sich in Alkohol mit orange bis roter, in Benzol mit weit hellerer, gelber bis rotgelber Farbe. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Hellgelbe Krystalle (aus Salzsäure oder Eisessig). F: 218—219°. Wird von viel Wasser zerlegt.

Acetylderivat $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-2-amino-stilben mit Essigsäureanhydrid (TH., E., *B.* **34**, 2845). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220°.

2'-Nitro-2-amino-stilben $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion des hochschmelzenden 2.2'-Dinitro-stilbens (Bd. V, S. 637) mit alkoh. Schwefelammonium (BISCHOFF, *B.* **21**, 2077). — Amorph. Zersetzt sich beim Schmelzen.

2. ***4-Amino-stilben, α-Phenyl-β-[4-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-stilben $C_{16}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des [4-Dimethylamino-phenyl]-benzyl-carbinols (Syst. No. 1859) unter 10 mm Druck (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **33**, 515). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 147—148°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Petroläther, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Entfärbt Brom sofort. — Hydrochlorid. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 174—175° (Zers.). — Pikrat. Gelbbraune Nadeln. F: 158°. — Platinchlorid-Doppelsalz. Farblose Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 168° (Zers.). Wird beim Aufbewahren rostbraun.

Trimethyl-[stilbenyl-(4)]-ammoniumjodid $C_{17}H_{20}NI = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-stilben und Methyljodid in absolut-ätherischer Lösung (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **33**, 516). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol durch absol. Äther). F: 204° (korr.).

2-Nitro-4-amino-stilben $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in eine erwärmte alkoholisch-ammoniakalische Suspension von 2.4-Dinitro-stilben (THIELE, ESCALES, *B.* **34**, 2846). — Dunkelgranatrote Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Goldgelbe Schuppen. F: 223°.

Acetylderivat $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-4-amino-stilben mit Essigsäureanhydrid (TH., E., *B.* **34**, 2846). — Orangefarbene Tafeln. F: 192—193°.

4'-Nitro-4-amino-stilben $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von hochschmelzendem 4.4'-Dinitro-stilben (Bd. V, S. 637) mit alkoh. Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit dunkelrot geworden ist (STRAKOSCH, *B.* **6**, 329). — Purpurrote Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 229—230°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißem Nitrobenzol. — $C_{14}H_{12}O_2N_2 + HCl$ (im Vakuum getrocknet). Gelbliche Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Spaltet in der Wärme und bei Berührung mit Wasser HCl ab.

2'.4'-Dinitro-4-dimethylamino-stilben $C_{16}H_{15}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) und 2.4-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) unter Piperidinzusatz bei 100° (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1744). — Fast schwarze Nadeln (aus Ligroin + Essigester). F: 181°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber, in Eisessig mit dunkelroter Farbe.

3. ***a-Phenyl-a-[2-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von α-Phenyl-α-[2-amino-phenyl]-äthylalkohol (Syst. No. 1859) mit ca. 35%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler (STOERMER, FINCKE, *B.* **42**, 3119). — Fast farblose Krystalle. F: 76—77,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, etwas schwerer in Ligroin. — Beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure entsteht 4-Phenyl-cinnolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)=CH \\ N=\!=\!=\!=N\end{matrix}$ (Syst. No. 3488). — Ein Fichtenspan, mit der alkoh. Lösung und rauchender Salzsäure befeuchtet, wird tieforange. — Hydrochlorid. Sehr wenig löslich. — $C_{14}H_{13}N + H_2SO_4$. Helle Blättchen mit einem Stich ins Rötliche. F: 166—168°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unloslich in Äther. — Pikrat $C_{14}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Krystallisiert aus Benzol mit ½—1 Mol.-Gew. Krystallbenzol, das es beim Erhitzen im Wasserdampftrockenschrank verliert. F: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Chloroplatinat. Schmilzt bei 195° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Übergießen von α-Phenyl-α-[2-amino-phenyl]-äthylen mit Acetanhydrid (ST., F., *B.* **42**, 3120). Durch längeres Kochen von α-Phenyl-α-[2-amino-phenyl]-äthylalkohol mit Acetanhydrid + Natriumacetat (ST., F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, besonders in der Wärme; sehr wenig löslich oder unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, CS_2, Chloroform und Tetrachlormethan. — Liefert in Eisessig mit Brom β-Brom-α-phenyl-α-[2-acetamino-phenyl]-äthylen (s. u.).

β-Brom-α-phenyl-α-[2-amino-phenyl]-äthylen $C_{14}H_{12}NBr = C_6H_5 \cdot C(:CHBr) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus seinem Acetylderivat (s. u.) durch Kochen mit rauchender Salzsäure (ST., F., *B.* **42**, 3121). — Fast farblose Kryställchen (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Benzol; schwer löslich in Ligroin. — Liefert beim Diazotieren in salzsaurer Lösung 4-Phenyl-cinnolin (Syst. No. 3488). — $2C_{14}H_{12}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbbraunes Pulver. F: ca. 209° (Zers.).

Acetylderivat $C_{16}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot C(:CHBr) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenyl-α-[2-acetamino-phenyl]-äthylen (s. o.) und Brom in Eisessig (ST., F., *B.* **42**, 3121). — Kryställchen (aus siedendem Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Benzol und CS_2, schwerer in Äther und Ligroin. Schwer löslich in 10%iger Salzsäure, leicht in rauchender.

4. ***a-Phenyl-a-[4-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

α-Phenyl-α-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen $C_{16}H_{17}N = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man trägt 4-Dimethylamino-benzophenon (Syst. No. 1873), gelöst in Benzol, in die äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid ein und erhitzt das beim Ansäuern als Zwischenprodukt erhaltene Methyl-phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Syst. No. 1859) auf 130° (FECHT, *B.* **40**, 3902; BUSIGNIES, *C. r.* **149**, 349). — F: 56° (FECHT), 47° (B.).

5. ***1-Amino-anthracen-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-anthramin-(1)*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}>C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Anthramin (S. 1335) mit 2%igem Natriumamalgam am Rückflußkühler unter zeitweiliger Abstumpfung des Alkalis mit Essigsäure (DIENEL, *B.* **38**, 2866). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert zwischen 60° und 70°. Sehr leicht löslich. — $C_{14}H_{13}N + HCl$. Blättchen. Wird durch Wasser zerlegt.

6. ***2-Amino-anthracen-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-anthramin-(2)*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}>C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Man kocht eine alkoh. Lösung von β-Anthramin (S. 1335) mit Natriumamalgam, unter hisweiliger Abstumpfung des Natrons durch Essigsäure (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* **15**, 853). Durch Reduktion von 5 g β-Anthramin in 150 g siedendem absol. Alkohol mit 20 g Natrium (BAMBERGER, HOFFMANN, *B.* **26**, 3071). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt schon unter Wasserbadtemperatur (L., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol (L., B.). Gibt mit Arsensäure eine blaue Schmelze wie β-Anthramin (L., B.). — Sulfurierung und Benutzung der Sulfonsäure für Azokombinationen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 21178; *Frdl.* **1**, 538. — $C_{14}H_{13}N + HCl$. Schwer lösliche Nadeln (L., B.).

7. ***9-Amino-anthracen-dihydrid-(9.10), 9.10-Dihydro-anthramin-(9), Dihydromesoanthramin*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_4<\frac{CH(NH_2)}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von Mesoanthramin (Bd. VII, S. 474) mit Natriumamalgam (GOLDMANN, *B.* **23**, 2525). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 92°. Äußerst leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol. Das Hydrochlorid zerfällt beim Kochen mit Wasser in Anthracen und NH_4Cl. — $C_{14}H_{13}N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

3. Amine $C_{15}H_{15}N$.

1. ***a-Phenyl-a-[2-amino-phenyl]-a-propylen*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Äthyl-phenyl-[2-amino-phenyl]-carbinol (Syst. No. 1859) mit 30%iger Schwefelsäure (STOERMER, FINCKE, *B.* **42**, 3123). — Krystalle (aus Ligroin). F: 50—52°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln. — Liefert beim Diazotieren in salzsaurer Lösung 3-Methyl-4-phenyl-cinnolin (Syst. No. 3488). — $C_{15}H_{15}N + HCl$. Blättchen. F: 205—208°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; sehr wenig löslich in verd. Salzsäure. — $C_{15}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Rotes krystallinisches Pulver. Wird schon unter 100° mißfarbig. F: ca. 125° (Zers.). — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Kryställchen. Wird über 150° mißfarbig. F: ca. 191° (Zers.).

2. ***a-Phenyl-a-[4-amino-phenyl]-a-propylen*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

a-Phenyl-a-[4-dimethylamino-phenyl]-a-propylen $C_{17}H_{19}N = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzophenon (Syst. No. 1873) und $C_2H_5\cdot MgI$ in äther. Lösung (BUSIGNIES, *C. r.* **149**, 349). — F: 91°.

3. ***a-[2-Amino-phenyl]-a-p-tolyl-äthylen*** $C_{15}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[2-amino-phenyl]-p-tolyl-carbinol (Syst. No. 1859) mit 35%iger Schwefelsäure (STOERMER, FINCKE, *B.* **42**, 3122). — Hellgelbes Öl. Kp_{50}: 224—226°. Leicht löslich in organischen Mitteln und verd. Säuren. Beim Diazotieren in salzsaurer Lösung entsteht 4-p-Tolyl-cinnolin (Syst. No. 3488). — $2C_{15}H_{15}N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Chloroform durch Äther). F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, sehr wenig oder unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin.

4. ***1-Amino-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_4<\frac{CH_2}{CH_2}>C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 5 g 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (Syst. No. 1874) mit 20 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 8—10 g rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° (ROEMER, *B.* **16**, 1633). — Hellgelbe Blättchen (aus heißem Alkohol durch Wasser). F: 78—79°. Sublimiert bei 130—140° unter geringer Zersetzung. Bleibt bei 230° unverändert. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2 und Eisessig. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Unlöslich in Kalilauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung wird bald grün. — $C_{15}H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 245°.

Acetylderivat $C_{17}H_{17}ON = C_{15}H_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 198°; leicht löslich in Alkohol und Äther; wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verseift, wohl aber beim Erhitzen mit HCl auf 150° (ROEMER, *B.* **16**, 1634).

4. Amine $C_{16}H_{17}N$.

1. ***a-Amino-a.γ-diphenyl-β-butylen, a.γ-Diphenyl-crotylamin*** $C_{16}H_{17}N = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1 Tl. syn.-Dypnonoxim (Bd. VII, S. 489), gelöst in siedendem Alkohol oder Amylalkohol, mit 1—2 Tln. Natrium (HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 438). — Pikrat $C_{16}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und Eisessig; unlöslich in Äther und Benzol. — $2C_{16}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 198°.

2. ***2-[β-Amino-äthyl]-stilben, a-Phenyl-β-[2-(β-amino-äthyl)-phenyl]-äthylen, β-[Stilbenyl-(2)]-äthylamin*** $C_{16}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

2-[β-Dimethylamino-äthyl]-stilben, Dimethyl-[β-stilbenyl-(2)-äthyl]-amin $C_{18}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln des Jodmethylats des 2-Methyl-1-benzyl-isochinolin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Syst. No. 3087) in verd. Alkohol

mit Ag_2O und Eindampfen der gebildeten Lösung mit starker NaOH (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1764). — Öl. — $C_{18}H_{21}N + HCl$. Säulen mit 1 Mol. H_2O aus verd. Alkohol. F: 105—110°. Schmilzt, bei 110° getrocknet, bei 160—165°. Schwer löslich in Wasser. — Hydrojodid. Nadeln (aus Alkohol). F: 160—167°.

Jodmethylat $C_{19}H_{24}NI = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus 2-[β-Dimethylamino-äthyl]-stilben und überschüssigem Methyljodid in verd. Alkohol (F., B., *B.* **42**, 1765). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 175—185°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Trimethylamin und 2-Vinyl-stilben (Bd. V, S. 677).

10. Monoamine $C_nH_{2n-17}N$.

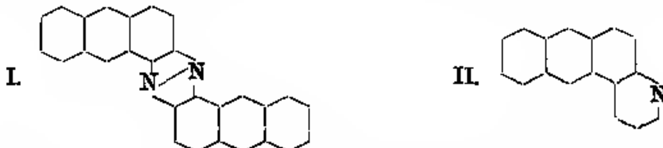
1. Amine $C_{14}H_{11}N$.

1. ***1-Amino-anthracen, Anthramin-(1), α-Anthramin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Anthrol (Bd. VI, S. 702) mit Chlorcalciumammoniak im geschlossenen Rohr auf 200—220° (PISOVSCHI, *B.* **41**, 1434). Entsteht ferner aus α-Anthrol beim Erhitzen mit Acetamid unter Druck auf 235° (DIENEL, *B.* **38**, 2865), vorteilhaft in Gegenwart von CaO (LIEBERMANN, *B.* **41**, 1434 Anm. 2). Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 130° (D.), 119° (P.). Leichter löslich als β-Anthramin; leicht löslich in Alkohol mit grüner Fluorescenz; unlöslich in konz. Salzsäure (D.). — Wird von Natriumamalgam zu 1-Amino-anthracen-dihydrid-(9.10) (S. 1333) reduziert (D.). — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Krystallinisches weißes Pulver. Wird durch Wasser zerlegt (D.).

α.α-Dianthrylamin $C_{28}H_{19}N = (C_{14}H_9)_2NH$. *B.* Beim Kochen von α-Anthramin mit Eisessig (DIENEL, *B.* **38**, 2867). — Blättchen. F: 204°. Löslich in viel heißem Alkohol. Flüchtig mit überhitztem Dampf.

1-Acetamino-anthracen, Acetyl-α-anthramin $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Anthramin mit Essigsäureanhydrid (D., *B.* **38**, 2866). — Grünliche Nadeln (aus Eisessig). F: 198°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 1-Acetamino-anthrachinon (Syst. No. 1874).

2. ***2-Amino-anthracen, Anthramin-(2), β-Anthramin*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon (Syst. No. 1874) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (ROEMER, *B.* **15**, 224). Beim Kochen von β-Anthrol (Bd. VI, S. 702) mit Acetamid am Rückflußkühler (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* **15**, 853). — *Darst.* Man erhitzt β-Anthrol mit wäßrigem 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200° (LIE., Bo., *B.* **15**, 852). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 236—237° (LIE., Bo., *B.* **15**, 227; LIE., *A.* **212**, 59), 238° (ROE.). Sublimiert sehr leicht (LIE.). Fast unlöslich in Wasser (ROE.), schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln (LIE., Bo., *B.* **15**, 227; LIE.). Die gelbe bis braune alkoh. Lösung fluoresciert grün (ROE.; LIE., Bo., *B.* **15**, 227; LIE.). Unlöslich in Alkalien (ROE.). Sehr schwach basisch; fast unlöslich in kalter konz. Salzsäure (LIE., Bo., *B.* **15**, 227; LIE.). — Wird in alkoh. Lösung von Natriumamalgam unter zeitweiligem Abstumpfen der alkal. Reaktion durch verd. Essigsäure zu 2-Amino-anthracen-dihydrid-(9.10) (S. 1333) reduziert (LIE., Bo., *B.* **15**, 853). Liefert mit Isoamylnitrit in Alkohol die Verbindung $C_{28}H_{21}O_2N_3$ (S. 1336) (Bo., *B.* **16**, 1638). Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht 1.2.2'.1'-



Anthrazin (Formel I) (Syst. No. 3499) (BAYER & Co., D.R.P. 172684; *C.* **1906** II, 725). Beim Erhitzen von β-Anthramin mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol (GRAEBE, *B.* **17**, 170) bezw. Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 708) entsteht „β-Anthrachinolin" (Formel II) (Syst. No. 3091). Beim Kochen von β-Anthramin mit Eisessig entstehen Acetyl-β-anthramin und β.β-Dianthrylamin (S. 1336) (Bo., *B.* **16**, 1636). — Sulfurierung des β-Anthramins und Benutzung der Sulfonsäure für Azokombinationen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 21178; *Frdl.* **1**, 538. — Die essigsaure Lösung des β-Anthramins färbt sich mit einer Spur rauchender Salpetersäure rot (LIE., Bo., *B.* **15**, 227; LIE.). β-Anthramin liefert mit Arsensäure eine charakteristische königsblaue Schmelze (LIE., Bo., *B.* **15**, 227; LIE.). — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Blättchen. Schwer löslich in verd. Salzsäure. Die Lösung fluoresciert nicht (ROE.).

Verbindung $C_{28}H_{21}O_2N_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoh. Lösung von β-Anthramin oder beim Kochen dieser Lösung mit Isoamylnitrit (BOLLERT, *B.* 16, 1638). — Rote Krystalle. F: 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leichter in Isoamylalkohol und CS_2. — Wird von Kalilauge und verd. Säuren nicht angegriffen. Bei der Einw. von $SnCl_2$ wird β-Anthramin zurückgebildet.

2-Dimethylamino-anthracen, Dimethyl-β-anthramin $C_{16}H_{15}N = C_{14}H_9 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethyl-β-anthryl-ammoniumhydroxyd auf 120—130° (BOLLERT, *B.* 16, 1637). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol mit grüner Fluorescenz. — Hydrochlorid. Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{16}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag.

Trimethyl-β-anthryl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON = C_{14}H_9 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln der wäßr. Lösung des Jodids (s. u.) mit frisch gefälltem Silberoxyd (BOLLERT, *B.* 16, 1637). — Reagiert stark alkalisch. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Abdampfen auf dem Wasserbade in Dimethyl-β-anthramin und Methylalkohol.

Salze. Jodid $C_{17}H_{18}N \cdot I$. *B.* Aus β-Anthramin, überschüssigem Methyljodid und etwas Methylalkohol bei 100° (B.); das Produkt kocht man mit viel Wasser aus und entfernt aus der Lösung durch Fällen mit Ammoniak Methyl- und Dimethyl-β-anthramin (B.). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die stark verd. Lösung fluoresciert schwach blau. Wird von Kalilauge nicht angegriffen. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelblicher krystallinischer Niederschlag (B.).

β.β-Dianthrylamin $C_{28}H_{19}N = (C_{14}H_9)_2NH$. *B.* Entsteht neben Acetyl-β-anthramin beim Kochen von β-Anthramin mit Eisessig (B., *B.* 16, 1636). — Blättchen. Schmilzt nicht bei 320°. Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

2-Formamino-anthracen, Formyl-β-anthramin $C_{15}H_{11}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus β-Anthramin und überschüssiger Ameisensäure (D: 1,22) bei 100° (B., *B.* 16, 1640). — Gelbgrüne, undeutliche Krystalle. F: 242°. Schwer löslich in heißem Alkohol mit blauer Fluorescenz. — Wird von Kalilauge sehr schwer angegriffen.

N.N'-Di-β-anthryl-formamidin $C_{29}H_{20}N_2 = C_{14}H_9 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_{14}H_9$. *B.* Beim Behandeln von β-Anthramin mit Chloroform und alkoh. Kalilauge (B., *B.* 16, 1639). — Scheidet sich aus heißem Alkohol braungelb, nicht krystallinisch ab. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Spaltet beim Erwärmen mit stark verd. Schwefelsäure Ameisensäure ab.

2-Acetamino-anthracen, Acetyl-β-anthramin $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von β-Anthramin in kochendem Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* 15, 228; LIE., *A.* 212, 61). — Blättchen. F: 240°. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig 2-Acetamino-anthrachinon (Syst. No. 1874).

3. ***9-Amino-anthracen, Anthramin-(9), Mesoanthramin*** $C_{14}H_{11}N = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(NH_2)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 9-Imino-anthracen-dihydrid-(9.10), Anthronimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(:NH)\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$, Bd. VII, S. 474.

9-Arylamino-anthracene, Aryl-mesoanthramine $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(NH \cdot R)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_4$ sind desmotrop mit Anthron-arylimiden $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N \cdot R)\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$, die bei den einzelnen Arylaminen $R \cdot NH_2$ angeordnet sind.

9-Acetamino-anthracen, Acetyl-mesoanthramin $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(NH \cdot CO \cdot CH_3)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit Anthron-acetylimid $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N \cdot CO \cdot CH_3)\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$, Bd. VII, S. 475.

9-Diacetylamino-anthracen, Diacetyl-mesoanthramin $C_{18}H_{15}O_2N = C_{14}H_9 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mesoanthramin (Bd. VII, S. 474) mit Essigsäureanhydrid in der Wärme (GOLDMANN, *B.* 22, 2525). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 159°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4. ***2-Amino-phenanthren, Phenanthrylamin-(2)*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von N-Acetyl-phenanthrylamin-(2) mit Salzsäure in stark essigsaurer

—NH_2

Lösung bei Wasserbadtemperatur (WERNER, KUNZ, *B.* **34**, 2527; W., *A.* **321**, 318). — Schwach gelblich gefärbte Krystalle (aus Ligroin). F: 85°. Etwas schwerer löslich als Phenanthrylamin-(3).

2-Anilino-phenanthren, N-Phenyl-phenanthrylamin-(2) $C_{20}H_{15}N = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenanthrol-(2) (Bd. VI, S. 704) beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Calciumchlorid im geschlossenen Rohr auf 300° (WERNER, *A.* **321**, 321). — Grünliche Krystalle (aus Ligroin).

2-Acetamino-phenanthren, N-Acetyl-phenanthrylamin-(2) $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenanthrol-(2) durch Erhitzen mit einem Gemisch von Natriumacetat, NH_4Cl und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 280—300° (WERNER, KUNZ, *B.* **34**, 2526; W., *A.* **321**, 319). — Blättchen (aus Xylol). F: 225—226°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Xylol, schwer in Ligroin.

2-Benzamino-phenanthren, N-Benzoyl-phenanthrylamin-(2) $C_{21}H_{15}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenanthrylamin-(2) und Benzoylchlorid in äther. Lösung bei Gegenwart von Kalilauge (WERNER, *A.* **321**, 319). — Weiße Nädelchen (aus Xylol). F: 216,5°.

[Phenanthryl-(2)]-carbamidsäureäthylester, [Phenanthryl-(2)]-urethan $C_{17}H_{15}O_2N = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenanthrylamin-(2) und Chlorameisensäureester in wasserfreiem Benzol bei Gegenwart von Pyridin (WERNER, *A.* **321**, 320). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 125°.

N-Phenyl-N'-[phenanthryl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenanthrylamin-(2) und Phenylisocyanat in wasserfreiem Benzol (WERNER, *A.* **321**, 320). — Kreideartig aussehendes Pulver. F: 276° (Schwarzfärbung). Löslich in siedendem Eisessig und Xylol.

5. ***3-Amino-phenanthren, Phenanthrylamin-(3)*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel.

NH_2

α-Form (vielleicht ein labiles Polymeres der *β*-Form). *B.* Wurde durch Erhitzen von Phenanthrol-(3) (Bd. VI, S. 705) mit wäßr. Ammoniak und Salmiak auf 200—220° erhalten, konnte aber später auf diese Weise nicht wieder erhalten werden, es entstand statt der *α*-Form die *β*-Form (WERNER, KUNZ, *B.* **34**, 2525; W., *A.* **321**, 313). — Blättchen (aus Ligroin). F: 143°. Geht bei längerem Liegen in die *β*-Form über.

β-Form. *B.* Man löst 3-Nitro-phenanthren (Bd. V, S. 672) in kochendem Eisessig und fügt eine heiße Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure hinzu (J. SCHMIDT, *B.* **34**, 3533; vgl. J. SCH., *B.* **34**, 1464). Bei der Reduktion von 3-Nitro-phenanthren mit alkoh. Schwefelammonium (G. A. SCHMIDT, *B.* **12**, 1158). Beim Erwärmen von N-Acetyl-phenanthrylamin-(3) mit Salzsäure in stark essigsaurer Lösung (WERNER, KUNZ, *B.* **34**, 2526; W., *A.* **321**, 314). Vgl. ferner die Bildung der *α*-Form. — Krystalle (aus Ligroin). F: 87,5° (W., K.; J. SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Xylol, ziemlich schwer in Wasser (W., K.). Die Lösungen, besonders die alkoholischen, fluorescieren violett; die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen gelb, dann tief dunkel (J. SCH.). — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Gelbliche Schüppchen (aus schwach angesäuertem Alkohol) (G. A. SCH.). Löslich in 20—25 Tln. Wasser (W., K.).

3-Acetamino-phenanthren, N-Acetyl-phenanthrylamin-(3) $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenanthrol-(3) beim Erhitzen mit einem Gemisch von wasserfreiem Natriumacetat, Salmiak und Eisessig auf 280—300° (WERNER, KUNZ, *B.* **34**, 2526; W., *A.* **321**, 316). Durch Acetylierung der beiden Formen des Phenanthrylamins-(3) mit Acetanhydrid (W., K.). — Blättchen (aus Xylol). F: 200—201°. Löslich in 20 Tln. heißem Xylol. — Liefert beim Verseifen die *β*-Form des Phenanthrylamins-(3).

3-Benzamino-phenanthren, N-Benzoyl-phenanthrylamin-(3) $C_{21}H_{15}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der *β*-Form des Phenanthrylamins-(3) und Benzoylchlorid in äther. Lösung in Gegenwart von Alkali (J. SCHMIDT, *B.* **34**, 3534; WERNER, *A.* **321**, 317). — Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). F: 211° (W.), 213—214° (J. SCH.).

[Phenanthryl-(3)]-carbamidsäureäthylester, [Phenanthryl-(3)]-urethan $C_{17}H_{15}O_2N = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der *β*-Form des Phenanthrylamins-(3) und Chlorameisensäureester in absol. Äther (J. SCHMIDT, *B.* **34**, 3534) bezw. in wasserfreiem Benzol in Gegenwart von Pyridin (WERNER, *A.* **321**, 318). — Nadeln (aus Ligroin), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120—121° (J. SCH.), 122—123° (W.).

N-Phenyl-N'-[phenanthryl-(3)]-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der *β*-Form des Phenanthrylamins-(3) und Phenylisocyanat in absol. Äther (J. SCHMIDT, *B.* **34**, 3534) bezw. in wasserfreiem Benzol (WERNER, *A.* **321**, 317). — Kreideartig aussehende Substanz. Erweicht und bräunt sich oberhalb 290° (W.). Schmilzt noch nicht bei 300°; schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (J. SCH.).

6. ***4(?)-Amino-phenanthren, Phenanthrylamin-(4?)*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von x-Nitro-phenanthren vom Schmelzpunkt 73—75° [1]) (Bd. V, S. 673) mit alkoh. Schwefelammonium (G. A. SCHMIDT, *B.* 12, 1156). — Gelbliche Blättchen (aus wäßr. Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Körnig, undeutlich krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{14}H_{11}N + H_2SO_4$. Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

7. ***9-Amino-phenanthren, Phenanthrylamin-(9)*** [2]) $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrol-(9) (Bd. VI, S. 706) im Ammoniakstrome auf 200—210°, neben Di-[phenanthryl-(9)]-amin (JAPP, FINDLAY, *Soc.* 71, 1123). Durch Zufügen einer heißen Lösung von 50 g $SnCl_2$ in 50 ccm konz. Salzsäure zu einer Lösung von 5 g 9-Nitro-phenanthren (Bd. V, S. 672) in 100 ccm siedendem Eisessig, $^1/_2$-stdg. Kochen und Zerlegen des Zinndoppelsalzes mit Ammoniak (J. SCHMIDT, STROBEL, *B.* 34, 1464). Aus 9-Nitro-phenanthren durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Ammoniak (J. SCHM., ST., *B.* 36, 2514). Man trägt in eine siedende Lösung von 10-Brom-9-nitro-phenanthren (Bd. V, S. 673) in Eisessig allmählich eine Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure und kocht 2 Stdn. (J. SCHMIDT, LADNER, *B.* 37, 3575). Man kocht 5 g 10-Brom-9-nitro-phenanthren, in ca. 200 ccm Methylalkohol suspendiert, mit 12 g Zinkstaub unter sehr langsamem Zusatz von 40 ccm konz. Ammoniak ca. 4 Stdn. (AUSTIN, *Soc.* 93, 1764). Beim Erhitzen von [Phenanthryl-(9)]-urethan (S. 1339) mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° (PSCHORR, SCHRÖTER, *B.* 35, 2728). Durch Reduktion von 9-Azoxyphenanthren (Syst. No. 2210) mit Zinnchlorür (J. SCHM., ST., *B.* 36, 2513). — Schwach braungelbe Prismen (aus absol. Äther). F: 137—138° (J. SCHM., ST., *B.* 36, 2510 Anm.), 139° (JAPP, F.). Unzersetzt sublimierbar; färbt sich an feuchter Luft bald rosa; sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform (J. SCHM., ST., *B.* 34, 1464). — Gibt mit Methylenjodid das „Diphenanthracridin" (Formel I) (Syst No. 3100) (AU.). Liefert

I. II.

mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 bei 145° das „Phenanthrochinolin" (Formel II) (Syst. No. 3091) (HERSCHMANN, *B.* 41, 1999). — Die grüne Lösung in kalter konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelb, beim Verdünnen mit Wasser farblos; die grüne Lösung wird von Kaliumdichromatlösung braunrot gefärbt (J. SCHM., ST., *B.* 34, 1465). — $C_{14}H_{11}N + HCl$ (JAPP, F.; J. SCHM., ST., *B.* 34, 1465). Prismen (aus Alkohol + konz. Salzsäure). Schmilzt bei ca. 275° unter Gasentwicklung; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (J. SCHM., ST.). — $2C_{14}H_{11}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). F: ca. 230° (J. SCHM., ST., *B.* 36, 2515). — $C_{14}H_{11}N + HNO_3$. Sich leicht bräunende Nadeln. F: 163° (Zers.) (J. SCHM., ST., *B.* 36, 2515). — Oxalat $2C_{14}H_{11}N + C_2H_2O_4$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Zers.) (J. SCHM., ST., *B.* 36, 2515). — Pikrat $C_{14}H_{11}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Grüne Nadelrosetten, bezw. hellgelbe Flocken (aus Alkohol). Färbt sich bei 125° gelb, bei 180° dunkel und schmilzt bei 190° unter Gasentwicklung (J. SCHM., ST., *B.* 34, 1465).

Trimethyl-[phenanthryl-(9)]-ammoniumjodid $C_{17}H_{18}NI = C_{14}H_9 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen einer methylalkoholischen Lösung von Phenanthrylamin-(9) mit Natriummethylat und Methyljodid (J. SCHMIDT, STROBEL, *B.* 36, 2516). — Hellbraune, häufig zu Drusen vereinigte Prismen. F: 217° (Zers.).

Di-[phenanthryl-(9)]-amin $C_{28}H_{19}N = (C_{14}H_9)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrol-(9) (Bd. VI, S. 706) im Ammoniakstrom auf 200—210°, neben Phenanthrylamin-(9) (JAPP, FINDLAY, *Soc.* 71, 1123). — Hellgelbe Prismen. F: 237°. Unlöslich in Äther.

9-Benzalamino-phenanthren, N-Benzal-phenanthrylamin-(9) $C_{21}H_{15}N = C_{14}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim mehrstündigen Kochen einer Lösung von Phenanthrylamin-(9) in der 20-fachen Menge Alkohol mit der berechneten Menge Benzaldehyd (J. SCHMIDT, STROBEL, *B.* 34, 1467). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 108—109°.

---

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von J. SCHMIDT, HEINLE (*B.* 44 [1911], 1497) dürfte das x-Nitro-phenanthren vom Schmelzpunkt 73—75° 4-Nitro-phenanthren gewesen sein.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910] erkannten J. SCHMIDT, HEINLE (*B.* 44, 1491, 1498) die Existenz zweier nebeneinander entstehenden Formen des Phenanthrylamins-(9) mit den Schmelzpunkten 104° und 137—138°.

9-Acetamino-phenanthren, N-Acetyl-phenanthrylamin-(9) $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phenanthrylamin-(9) mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid (J. Sch., St., *B.* **34**, 1466). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 207—208°.

9-Benzamino-phenanthren, N-Benzoyl-phenanthrylamin-(9) $C_{21}H_{15}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der äther. Lösung von Phenanthrylamin-(9) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (J. Sch., St., *B.* **34**, 1466). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Schwer löslich in Äther.

[Phenanthryl-(9)]-carbamidsäureäthylester, [Phenanthryl-(9)]-urethan $C_{17}H_{15}O_2N = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Lösen von Phenanthren-carbonsäure-(9)-azid (Bd. IX, S. 707) in warmem Alkohol (Pschorr, Schröter, *B.* **35**, 2728). Aus Phenanthrylamin-(9) und Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther (J. Schmidt, Strobel, *B.* **34**, 1466). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156—158° (J. Schm., St.; P., Schr.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton (P., Schr.). — Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit konz. Salzsäure in Eisessiglösung Phenanthrol-(9), mit konz. Ammoniak Phenanthrylamin-(9) (P., Schr.).

N-Phenyl-N'-[phenanthryl-(9)]-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenanthrylamin-(9) und Phenylisocyanat in absol. Äther (J. Schmidt, Strobel, *B.* **34**, 1467). — Krystallmagma. Sintert von 260° ab, schmilzt bei 290° unter Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

N-Phenyl-N'-[phenanthryl-(9)]-thioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenanthrylamin-(9) und Phenylsenföl in absol. Äther (J. Sch., St., *B.* **34**, 1467). — Kryställchen (aus Benzol). F: 194—195°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

N.N'-Di-[phenanthryl-(9)]-thioharnstoff $C_{29}H_{20}N_2S = (C_{14}H_9 \cdot NH)_2CS$. *B.* Durch Kochen von Phenanthrylamin-(9) mit CS_2 und Alkohol (J. Sch., St., *B.* **36**, 2516). — Quadratische Prismen und Pyramiden. F: 229°.

9-Benzolsulfonylamino-phenanthren, N-Benzolsulfonyl-phenanthrylamin-(9) $C_{20}H_{15}O_2NS = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen von Natronlauge zu einer äther. Lösung von Phenanthrylamin-(9) und Benzolsulfochlorid, neben N.N-Dibenzolsulfonylphenanthrylamin-(9) (J., Sch., St., *B.* **36**, 2515). — Moosartig gruppierte Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°. Leicht löslich in Benzol, CS_2, Chloroform, schwerer in kalten Alkoholen, Äther, Eisessig, Ligroin.

9-Dibenzolsulfonylamino-phenanthren, N.N-Dibenzolsulfonyl-phenanthrylamin-(9) $C_{26}H_{19}O_4NS_2 = C_{14}H_9 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 263—264°; etwas schwerer löslich als das Monobenzolsulfonylderivat (J. Sch., St., *B.* **36**, 2516).

8. ***x-Amino-phenanthren (?), Phenanthrylamin-(x) (?)*** $C_{14}H_{11}N = C_{14}H_9 \cdot NH_2$(?). *B.* Durch Behandeln einer alkoh. Lösung des x-Nitro-phenanthrens vom Schmelzpunkt 126—127° [1]) (Bd. V, S. 673) mit Zinn und Salzsäure (G. A. Schmidt, *B.* **12**, 1157). — Blättchen. — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Körnig-krystallinische Masse. Schwer löslich in Wasser.

9. ***9-Aminomethylen-fluoren, β-Diphenylen-vinylamin*** bezw. ***9-[Iminomethyl]-fluoren*** $C_{14}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C:CH \cdot NH_2$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CH:NH$.

9-Anilinomethylen-fluoren, Phenyl-[β-diphenylen-vinyl]-amin $C_{20}H_{15}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 9-Phenyliminomethyl-fluoren, [Fluorenyl-(9)-methylen]-anilin $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$, S. 202.

2. Amine $C_{16}H_{15}N$.

1. ***α-Phenyl-δ-[4-amino-phenyl]-α.γ-butadien*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

α-Phenyl-δ-[4-dimethylamino-phenyl]-α.γ-butadien $C_{18}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man setzt 2 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid mit 1 Mol.-Gew.

[1]) In der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienenen Arbeit von J. Schmidt, Heinle (*B.* **44** [1911], 1490) wird nachgewiesen, daß das x-Nitrophenanthren vom Schmelzpunkt 126—127° ein 2-Nitro-fluoren enthaltendes Gemisch war. Es ist daher ungewiß, ob das Reduktionsprodukt ein Aminophenanthren gewesen ist.

4-Dimethylamino-zimtaldehyd (Syst. No. 1873) in Benzol-Äther um, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Ammoniak und kocht das Produkt mit Aceton (SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4369). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 171°.

2. ***10-Amino-9-äthyl-anthracen*** bezw. ***10-Imino-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10)*** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)\\C(NH_2)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\\C(:NH)\end{matrix}>C_6H_4$.

10-Acetamino-9-äthyl-anthracen $C_{18}H_{17}ON = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)\\C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit 10-Acetimino-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\\C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\end{matrix}>C_6H_4$, s. in Bd. XI, S. 443 den Nachtrag zu Bd. VII, S. 491.

11. Monoamine $C_nH_{2n-19}N$.

1. **2-[2-Amino-phenyl]-naphthalin, 2-β-Naphthyl-anilin** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 5 g fein verteiltem α-Chrysensäureamid (Bd. IX, S. 711) mit 20—25 ccm 10%iger Natronlauge und 50 ccm Hypobromitlösung (aus 80 g Natron, 500 ccm H_2O und 40 g Brom dargestellt) (GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 271). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{16}H_{13}N+HCl$. Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 205° (Zers.).

2. **1-[α-Amino-benzyl]-naphthalin, [Phenyl-α-naphthyl-carbin]-amin** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther und zerlegt das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Wasser (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 15). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 121°. Kp_{12}: 255°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Wasser. — $C_{17}H_{15}N+HCl$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 275°.

1-[α-Anilino-benzyl]-naphthalin, Phenyl-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-amin $C_{23}H_{19}N = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalanilin (S. 195) und α-Naphthylmagnesiumbromid (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1771). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 112°. Löslich in Benzol, Äther; ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $C_{23}H_{19}N+HCl$. Blättchen (aus Alkohol + HCl). F: 186°. Schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol.

1-[α-Acetamino-benzyl]-naphthalin, Acetyl-[(phenyl-α-naphthyl-carbin)-amin] $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man bromiert α-Benzyl-naphthalin, setzt das Bromierungsprodukt mit KCNS um und behandelt das nun entstandene Senföl mit Thioessigsäure (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **24**, 749). — Nadeln (aus Toluol und etwas Alkohol). F: 210°.

1-[α-Benzamino-benzyl]-naphthalin, Benzoyl-[(phenyl-α-naphthyl-carbin)-amin] $C_{24}H_{19}ON = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — F: 158° (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 749).

[Phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man bromiert α-Benzyl-naphthalin, setzt das Bromierungsprodukt mit KCNS um und behandelt das nun entstandene Senföl mit alkoh. Ammoniak (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 749). — Prismen (aus Alkohol). F: 197—198°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in 20%iger Natronlauge.

N-Methyl-N'-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Prismen (aus Alkohol). F: 175—176° (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 750).

N.N-Diäthyl-N'-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{22}H_{24}N_2S = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)_2$. Prismen. F: 112—113° (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 750).

N.N-Diisobutyl-N'-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{26}H_{32}N_2S = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 142—143° (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 750).

N-Phenyl-N'-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{24}H_{20}N_2S = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Toluol + Benzoesäureäthylester). F: 185° (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 750).

N-[3-Chlor-phenyl]-N'-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{24}H_{19}N_2ClS$ = $C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. Prismen (aus Alkohol). F: 172—173° (Wh., J., *Am. Soc.* **24**, 751).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{24}H_{19}O_2N_3S$ = $C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 191° (Wh., J., *Am. Soc.* **24**, 751). Schwer löslich in Alkohol (Wh., J.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{25}H_{22}N_2S$ = $C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Krystallinisches Pulver (aus Toluol). F: 182—183° (Wh., J., *Am. Soc.* **24**, 751).

N-β-Naphthyl-N'-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-thioharnstoff $C_{28}H_{22}N_2S$ = $C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Nadeln (aus Toluol). F: 195° (Wh., J., *Am. Soc.* **24**, 751).

12. Monoamine $C_nH_{2n-21}N$.

1. **Aminopyren** $C_{16}H_{11}N = C_{16}H_9 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Nitropyren (Bd. V, S. 694) mit Zinn und konz. Salzsäure (Goldschmiedt, *M.* **2**, 582). — Quadratische Blättchen (aus wäßr. Alkohol), die sich auf dem Filter zu bronzefarbigen, metallglänzenden Häuten zusammenlegen. F: 116°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Die Lösungen in Alkohol und Säuren zeigen eine blaue Fluorescenz, die um so stärker hervortritt, je verdünnter die Lösungen sind. Eine alkoh. Lösung des salzsauren Salzes färbt Fichtenholzspäne intensiv rot. — $C_{16}H_{11}N + HCl$. Nadeln. — $2C_{16}H_{11}N + H_2SO_4$ (bei 100°). Pulver aus mikroskopischen, quadratischen Blättchen bestehend.

2. Amine $C_{19}H_{17}N$.

1. ***2-Amino-triphenylmethan, 2-Amino-tritan, 2-Benzhydryl-anilin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Man löst 2-Amino-triphenylcarbinol (Syst. No. 1865) in Eisessig, versetzt mit Wasser und gibt unter Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich Zinkstaub hinzu; durch Wasser fällt man 2-Acetamino-triphenylmethan und verseift dieses nach dem Umkrystallisieren aus Essigester durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure (Baeyer, Villiger, *B.* **37**, 3199). Durch Reduktion von 2-Nitro-triphenylmethan (Bd. V, S. 707) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (Kliegl, *B.* **40**, 4942). — Tafeln (aus Äther) vom Schmelzpunkt 128—130°, oktaederähnliche Krystalle (aus Benzol) (mit einem Mol. Krystallbenzol) vom Schmelzpunkt 94—95° (B., V.). — Hydrochlorid. Prismen (B., V.). — Sulfat. Nadeln (B., V.). — Nitrat. Nadeln (B., V.). — Oxalat. Täfelchen (B., V.).

2-Methylamino-triphenylmethan $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung des 2-Dimethylamino-triphenylcarbinols mit dem gleichen Vol. 20%iger Salzsäure und dampft den Alkohol ab, oder man übergießt 2-Dimethylamino-triphenylcarbinol mit trocknem Äther, leitet mehrere Stunden Chlorwasserstoff ein und läßt an der Luft stehen; aus dem so erhaltenen salzsauren Salz erhält man durch kurzes Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge die Base (B., V., *B.* **37**, 3207). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Benzol). F: 130—132°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. In kleinen Mengen ohne Zersetzung flüchtig. — $C_{20}H_{19}N + HCl$. Prismen, die bei ca. 190° erweichen und oberhalb 210° unter Zersetzung schmelzen.

2-Acetamino-triphenylmethan $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 2-Amino-triphenylmethan. — Farblose Prismen (aus Essigester). F: 154—155°; schwer löslich in Äther und kaltem Essigester, leichter in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig (B., V., *B.* **37**, 3199).

2-[Acetylmethylamino]-triphenylmethan $C_{22}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methylamino-triphenylmethan mit Essigsäureanhydrid (B., V., *B.* **37**, 3207). — Tafelförmige Prismen (aus Essigester). F: 147,5—148,5°.

α-Chlor-2-amino-triphenylmethan $C_{19}H_{16}NCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 12-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 1 Tl. 2-Amino-triphenylcarbinol (Syst. No. 1865) in 12 Tln. trocknem Äther (B., V., *B.* **37**, 3195). — $C_{19}H_{16}NCl + HCl$. Rechtwinklige Prismen. Färbt sich in Berührung mit Wasser erst blau, löst sich dann auf unter Verwandlung in 2-Amino-triphenylcarbinol. Liefert bei der Behandlung mit trocknem Pyridin dimeres Anhydro-[2-amino-triphenylcarbinol] (s. bei 2-Amino-triphenylcarbinol, Syst. No. 1865).

2. ***3-Amino-triphenylmethan, 3-Amino-tritan, 3-Benzhydryl-anilin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Eintragen von Zinkstaub in eine eisessigsaure Lösung von 3-Nitro-triphenylmethan (Bd. V, S. 707) und Erwärmen auf dem Wasserbade (TSCHACHER, *B.* **21**, 189). — Nadeln (aus Äther). F: 120°. — $C_{19}H_{17}N + HCl$.

3-Acetamino-triphenylmethan $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-triphenylmethan und Essigsäureanhydrid (TSCH., *B.* **21**, 190). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115°.

α-Chlor-3-dimethylamino-triphenylmethan $C_{21}H_{20}NCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 3-Dimethylamino-triphenylcarbinol (Syst. No. 1865) (BAEYER, *A.* **354**, 176). — $C_{21}H_{20}NCl + HCl$. Nadeln. F: 154°. Liefert an feuchter Luft das Hydrochlorid des 3-Dimethylamino-triphenylcarbinols zurück.

3. ***4-Amino-triphenylmethan, 4-Amino-tritan, 4-Benzhydryl-anilin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei 15—20-stdg. Erhitzen von 10 Tln. Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) mit 7 Tln. salzsaurem Anilin und 8—10 Tln. $ZnCl_2$ auf 140—150° (O. FISCHER, ROSER, *A.* **206**, 155; O. FI., G. FISCHER, *B.* **24**, 728). Bei 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem α-Anilino-diphenylmethan (S. 1324) mit salzsaurem Anilin auf 210° (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1768). Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoh. Lösung von 4-Nitro-triphenylmethan (Bd. V, S. 707) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade (BAEYER, LÖHR, *B.* **23**, 1623; BAE., VILLIGER, *B.* **37**, 599). — Prismen oder Blättchen (aus Äther oder Ligroin), Prismen (aus Benzol) mit 1 Mol. Benzol (BAE., LÖ.); verliert an der Luft das Krystallbenzol (BAE., VI.). F: 83—84° (O. FI., RO.), 83,5° (BAE., VI.). Kp_{12}: ca. 248° (BAE., VI.). — Schwache Base (O. FI., RO.). Liefert bei der Diazotierung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit KCN und Kupfersulfat das Nitril der Triphenylmethan-carbonsäure-(4) (Bd. IX, S. 715) (O. FI., ALBERT, *B.* **26**, 3079). — $C_{19}H_{17}N + HCl$. Blättchen oder Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure). Schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in konz. Salzsäure (BAE., LÖ.). — Sulfat. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 211° (BU., RI.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (O. FI., RO.). — Nitrat. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (O. FI., LÖ.). — $2C_{19}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in siedendem Wasser (O. FI., RO.).

4-Dimethylamino-triphenylmethan $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Teile Benzhydrol und Dimethylanilin mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$ auf etwa 150° (O. FISCHER, *A.* **206**, 113; vgl. O. FI., *B.* **11**, 951). Bei 10-stdg. Erhitzen von 10 g Benzophenon mit 13 g Dimethylanilin und 10 g $ZnCl_2$ auf 180—190° (DÖBNER, PETSCHOW, *A.* **242**, 341). Entsteht neben der Base $C_{17}H_{24}N_2$ (S. 155) beim Erwärmen von Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) mit Dimethylanilin (PAULY, *A.* **187**, 209; vgl. O. FISCHER, *B.* **12**, 1690). Man erhitzt das aus 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) und 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid in Äther erhaltene Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des Äthers auf 110° und zersetzt dann durch Eis und Schwefelsäure (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (korr.) (F. SA., L. SA.), 132° (PAULY). Löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, CS_2 (PAULY), Benzol und Ligroin (O. FI., *A.* **206**, 114). Bildet mit starken Säuren Salze, verhält sich gegen schwache Säuren indifferent (PAULY). — Gibt mit Oxydationsmitteln keine Farbstoffe (O. FI., *B.* **11**, 952). — $C_{21}H_{21}N + HCl$. Dickflüssiges Öl (PAULY, *A.* **187**, 211). — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol (PAULY, *A.* **187**, 212). Zersetzt sich bei 186° bis 187° (korr.) (F. SA., L. SA.).

4-Dimethylamino-triphenylmethan-jodmethylat, Trimethyl-[4-benzhydryl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{22}H_{24}NI = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-triphenylmethan in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid auf 110° (O. FISCHER, *A.* **206**, 115; O. FI., ROSER, *A.* **206**, 157). Aus 4-Dimethylamino-triphenylmethan und Methyljodid (O. FI.). — Blättchen (aus Wasser). F: 184—185°.

4-Benzalamino-triphenylmethan $C_{26}H_{21}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 4-Amino-triphenylmethan und Benzaldehyd auf dem Wasserbade (O. FISCHER, ALBERT, *B.* **26**, 3081). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 135° bis 136°.

4-[2-Nitro-benzalamino]-triphenylmethan $C_{26}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und 4-Amino-triphenylmethan (O. FI., A., *B.* **26**, 3082). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°.

4-[4-Nitro-benzalamino]-triphenylmethan $C_{26}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Amino-triphenylmethan (O. FI., A., *B.* **26**, 3082). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Salicylalamino-triphenylmethan $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Salicylaldehyd und 4-Amino-triphenylmethan auf dem Wasserbade (O. Fi., A., B. **26**, 3082). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 138°.

4-Acetamino-triphenylmethan $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Bei kurzem Kochen von 4-Amino-triphenylmethan mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (O. Fischer, Fränkel, *A.* **241**, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167° (Baeyer, Villiger, B. **37**, 599), 168—169° (O. Fi., Fr.), 168° (O. Fi., G. Fi., *B.* **24**, 728). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol (O. Fi., Fr.). — Wird durch Chromsäure in Eisessiglösung in der Wärme zu 4-Acetamino-triphenylcarbinol oxydiert (Baeyer, Löhr, *B.* **23**, 1624; Bae., Vi.).

4-Benzamino-triphenylmethan $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Amino-triphenylmethan und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge, oder in absol. Alkohol ohne NaOH (Thomae, *J. pr.* [2] **71**, 566). — Nadeln (aus Benzol). F: 198°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig.

N.N′-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-thioharnstoff $C_{39}H_{32}N_2S = [(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CS$. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-triphenylmethan mit CS_2 und Alkohol (O. Fischer, Fränkel, *A.* **241**, 368). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol, CS_2 und Äther.

α-Chlor-4-amino-triphenylmethan $C_{19}H_{16}NCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen einer äther. Suspension von salzsaurem 4-Amino-triphenylcarbinol mit Chlorwasserstoff (Baeyer, Villiger, *B.* **37**, 601). — $C_{19}H_{16}NCl + HCl$. Weiße, verfilzte Nadeln. Ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Rötet sich an der Luft. Die rote alkoh. Lösung scheidet langsam farblose Nadeln (Hydrochlorid des 4-Amino-triphenylcarbinol-äthyläthers?) ab. Verliert im Wasserstoffstrom bei 100° HCl unter Bildung des orangeroten Salzes $C_{19}H_{16}NCl$ (s. bei 4-Amino-triphenylcarbinol bezw. Anhydro-[4-amino-triphenylcarbinol], Syst. No. 1865). Wird durch Pyridin in dimeres Anhydro-[4-amino-triphenylcarbinol] übergeführt.

3-Nitro-4-amino-triphenylmethan $C_{19}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-benzamino-triphenylmethan, in Alkohol suspendiert, mit alkoh. Kali (Thomae, *J. pr.* [2] **71**, 568). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol durch Wasser). F: 98°. Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien.

Benzoylderivat $C_{26}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzamino-triphenylmethan in Eisessig mit roter rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 75° (Th., *J. pr.* [2] **71**, 568). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther. — Liefert mit Zinn und Salzsäure 2-Phenyl-5-benzhydryl-benzimidazol $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3 <_{N}^{NH}> C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3495).

4. ***α-Amino-triphenylmethan, α-Amino-tritan, [Triphenylcarbin]-amin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_3C \cdot NH_2$. B. Beim Einleiten von Ammoniak in ein auf 130° erwärmtes Gemisch gleicher Gewichtsmengen Triphenylchlormethan (Bd. V, S. 700) und Naphthalin (Nauen, *B.* **17**, 442). Entsteht ferner beim Einleiten von NH_3 in eine benzolische Lösung von Triphenylbrommethan (Elbs, *B.* **16**, 1276; Hemilian, Silberstein, B. **17**, 741) oder von Triphenyljodmethan unter Eiskühlung (Gomberg, *B.* **35**, 1827). — *Darst.* Man leitet $^1/_2$ Stde. trocknes Ammoniak in eine Lösung von Triphenylbrommethan in Benzol und destilliert dann das Benzol mit Wasserdampf ab; der Rückstand wird aus Äther umkrystallisiert (E., *B.* **17**, 702). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (N.), 103° (He., Si.), 105° (E., *B.* **16**, 1277). Destilliert nicht unzersetzt (He., Si.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, CS_2, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (N.). — Bildet mit Brom und mit Jod additionelle Verbindungen, wird von Chlor unter Salmiakbildung zersetzt (He., Si.). Beim Behandeln mit salpetriger Säure, beim Kochen mit verd. Säuren oder beim Fällen der Lösung der Base in konz. Säuren mit Wasser entsteht Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) (E., *B.* **17**, 702). Zerfällt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetamid und Triphenylcarbinol (N.).

$C_{19}H_{17}N + Br_2$. *B.* Scheidet sich beim Stehen einer mit Brom versetzten Lösung von α-Amino-triphenylmethan in Chloroform aus (He., Si.). Dunkelgelbe bis rote Krystallkörner. Unlöslich in Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in CS_2; leicht löslich in Alkohol; beim Erwärmen der Lösung wird α-Amino-triphenylmethan gebildet. — $C_{19}H_{17}N + I_2$. B. Beim Versetzen einer Lösung von α-Amino-triphenylmethan in Chloroform mit einer Jodlösung (He., Si.). Dunkelrote, durchsichtige Prismen; schwer löslich in Chloroform, etwas leichter in CS_2, fast gar nicht in Ligroin; ziemlich beständig. Gibt in CS_2-Lösung an Silber oder Quecksilber alles Jod ab, ebenso beim Lösen in Alkohol (He., Si.). — $2C_{19}H_{17}N + I_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Amino-triphenylmethan in CS_2 mit einer Jodlösung,

neben der Verbindung $C_{19}H_{17}N + I_2$; man trennt auf mechanischem Wege (HE., SI.). Krystallisiert in kupferglänzenden, schwarzen Säulen und Tafeln beim Verdunsten der CS_2-Lösung. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in warmem Schwefelkohlenstoff; gibt in CS_2 an Silber alles Jod ab (HE., SI.).

$C_{19}H_{17}N + HCl$ (bei 110°) (HE., SI.). Nadeln. F: 244°; sehr leicht löslich in Alkohol (E., *B.* 16, 1276). — Oxalat. Körner (aus Alkohol). F: 253°; sehr schwer löslich in warmem Alkohol (E., *B.* 17, 702). — $2C_{19}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 7^1/_2 H_2O$ (HE., SI.). Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Verliert das Wasser vollständig bei 110° (HE., SI.). Zersetzt sich leicht beim Trocknen in der Wärme unter Bildung von Triphenylcarbinol (E., *B.* 17, 702). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (E., *B.* 16, 1277).

α-Methylamino-triphenylmethan, Methyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Methylamin in eine heiße Lösung von Triphenylbrommethan in Benzol (HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 745). — Prismen (aus Ligroin). F: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $2C_{20}H_{19}N + I_7$. Bildung aus der Base und Jod in CS_2. Blauschwarze, metallglänzende Nadeln (HE., SI., *B.* 17, 751). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — $2C_{20}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe, prismatische Krystalle.

α-Dimethylamino-triphenylmethan, Dimethyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_3C\cdot N(CH_3)_2$. B. Beim Einleiten von Dimethylamin in eine erwärmte benzolische Lösung von Triphenylbrommethan (HE., SI., *B.* 17, 746). — Krystallisiert beim freiwilligen Verdunsten der Ligroinlösung in salmiakähnlichen Aggregaten. F: 97°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Liefert ein sehr unbeständiges Jodadditionsprodukt. — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

α-Äthylamino-triphenylmethan, Äthyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Äthylamin auf Triphenyljodmethan oder Triphenylchlormethan in Benzol in der Kälte (GOMBERG, *B.* 35, 1828). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 75—77°.

α-Propylamino-triphenylmethan, Propyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{22}H_{23}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog α-Äthylamino-triphenylmethan (G., *B.* 35, 1828). — Erstarrt im Vakuum über Schwefelsäure krystallinisch. F: 70—72°.

α-Isoamylamino-triphenylmethan, Isoamyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{24}H_{27}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog α-Äthylamino-triphenylmethan (GOMBERG, *B.* 35, 1829). — Öl. — Gibt beim Kochen mit verd. Säuren Triphenylcarbinol.

α-Anilino-triphenylmethan, Phenyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{25}H_{21}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Triphenylbrommethan (ELBS, B. 17, 703; HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 746) sowie aus Triphenylchlormethan oder Triphenyljodmethan (GOMBERG, *B.* 35, 1829) und Anilin in benzolischer Lösung. Durch 5 Minuten langes Kochen von 5 g Triphenylcarbinol mit 10 g Anilin und 25 g Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 3016). — Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 149—150° (Go.). Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Äther und Ligroin, sehr leicht in Chloroform und CS_2 (HE., SI.). — Versetzt man eine Lösung der Verbindung in CS_2 mit Brom, so fällt Dibromanilin-hydrobromid aus (HE., SI.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung der Verbindung fällt salzsaures Anilin aus (HE., SI.); dagegen läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung das Hydrochlorid erhalten (Go.).

α-o-Toluidino-triphenylmethan, o-Tolyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer benzolischen Lösung von Triphenylbrommethan (ELBS, O. WITTICH, *B.* 17, 705) oder Triphenyljodmethan (GOMBERG, B. 35, 1830) mit o-Toluidin. — Prismen (aus Äther), farblose Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 140—142° (Go.), 142° (E., O. W.). — Zersetzt sich leicht mit Mineralsäuren, auch in äther. Lösung (Go.).

α-p-Toluidino-triphenylmethan, p-Tolyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylbrommethan (ELBS, O. WITTICH, *B.* 17, 706) oder Triphenyljodmethan (GOMBERG, B. 35, 1830) und p-Toluidin in Benzol. — Krystalle (aus Äther). F: 177° (E., O. W.). Sehr wenig löslich in Äther (Go.).

α-Benzylamino-triphenylmethan, Benzyl-[triphenylcarbin]-amin $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Amino-triphenylmethan und Benzylchlorid (ELBS, *B.* 17, 703). — Prismen. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{26}H_{23}N + HCl$. Nadeln. F: 249°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

α-Acetamino-triphenylmethan, Acetyl-[(triphenylcarbin)-amin] $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim mäßigen Erwärmen von α-Amino-triphenylmethan mit Essigsäureanhydrid (HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 744). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwieriger in Alkohol.

α-Phenylnitrosamino-triphenylmethan, N-Nitroso-N-phenyl-[(triphenylcarbin)-amin], Phenyl-[triphenylcarbin]-nitrosamin $C_{25}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_3C\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von α-Anilino-triphenylmethan mit überschüssigem Isoamylnitrit (ELBS, *B.* 17, 704). — Prismen. Ist im völlig reinen Zustande luftbeständig und schmilzt bei langsamem Erwärmen gegen 156° unter starkem Aufschäumen. Fast unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, Chloroform, CS_2 und Benzol. — Versetzt man eine benzolische Lösung mit $PtCl_4$, so fällt Benzoldiazonium-chloroplatinat (Syst. No. 2193) nieder, indem gleichzeitig Triphenylcarbinol entsteht.

α-p-Tolylnitrosamino-triphenylmethan, N-Nitroso-N-p-tolyl-[(triphenylcarbin)-amin], p-Tolyl-[triphenylcarbin]-nitrosamin $C_{26}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_3C\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von α-p-Toluidino-triphenylmethan mit überschüssigem Isoamylnitrit (ELBS, O. WITTICH, *B.* 17, 706). — Gelbliche Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 145—148°. Schwer löslich oder unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

4-Chlor-α-p-toluidino-triphenylmethan, p-Tolyl-[4-chlor-triphenylcarbin]-amin $C_{26}H_{22}NCl = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-[4-chlor-phenyl]-chlormethan (Bd. V, S. 702) und p-Toluidin (GOMBERG, CONE, *B.* 39, 3278). — F: 131°.

4-Brom-α-amino-triphenylmethan, 4-Brom-[(triphenylcarbin)-amin] $C_{19}H_{16}NBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine Lösung von Diphenyl-[4-brom-phenyl]-chlormethan (Bd. V, S. 705) in Benzol (CONE, LONG, *Am. Soc.* 28, 520). — Krystalle (aus Petroläther). F: 108,5—109°.

4-Brom-α-anilino-triphenylmethan, Phenyl-[4-brom-triphenylcarbin]-amin $C_{25}H_{20}NBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diphenyl-[4-brom-phenyl]-chlormethan mit Anilin (C., L., *Am. Soc.* 28, 520). — Krystalle (aus Petroläther). F: 148°.

5. ***α-Amino-4-phenyl-diphenylmethan, [Phenyl-p-diphenylyl-carbin]-amin, [Phenyl-p-xenyl-carbin]-amin, 4-Phenyl-benzhydrylamin*** $C_{19}H_{17}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion einer stets schwach sauer gehaltenen Lösung von 4 g 4-Phenyl-benzophenonoxim (Bd. VII, S. 521) in 250 ccm Alkohol (und etwas Eisessig) mit 100 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam bei 50—60° (KOLLER, *M.* 12, 508). — Nadeln (aus Äther). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Färbt kalte Schwefelsäure intensiv violett, heiße bordeauxrot. — $C_{19}H_{17}N + HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 252°. — $C_{19}H_{17}N + HNO_3$. Nadeln. F: 211°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Acetat $C_{19}H_{17}N + C_2H_4O_2$. Nadeln. F: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{19}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 191°.

3. Amine $C_{20}H_{19}N$.

1. ***α.β-Diphenyl-α-[4-amino-phenyl]-äthan*** $C_{20}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem α-Anilino-α.β-diphenyl-äthan (S. 1327) mit salzsaurem Anilin auf 210°, neben Stilben und Anilin (BUSCH, RINCK, *B.* 38, 1766). — Öl. — $C_{20}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser + Salzsäure). F: 230°. Leicht löslich in Alkohol; unlöslich in konz. Salzsäure. Wird von Wasser partiell zerlegt.

2. ***β-Amino-α.α.α-triphenyl-äthan, β.β.β-Triphenyl-äthylamin*** $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3C\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Triphenylacetonitril (Bd. IX, S. 714) mit Zink und Salzsäure (ELBS, *B.* 17, 700). Konnte von BILTZ (*A.* 296, 253) durch Reduktion des Triphenylacetonitrils nicht erhalten werden. — Krystalle. F: 116°; leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol (E.). — $C_{20}H_{19}N + HCl$. Nadeln. F: 247°; kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (E.).

3. ***4-Amino-3-methyl-triphenylmethan*** $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem α-o-Toluidino-diphenylmethan (S. 1324) mit salzsaurem o-Toluidin auf 210° (BUSCH, RINCK, *B.* 38, 1769). — Öl. — $2C_{20}H_{19}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus sehr verd. Schwefelsäure). F: 151°.

Benzoylderivat $C_{27}H_{23}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-triphenylmethan und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (B., R., *B.* 38, 1770). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser.

4. α.γ-Diphenyl-β-[4-amino-phenyl]-propan $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

α.γ-Diphenyl-β-[4-dimethylamino-phenyl]-propan $C_{23}H_{25}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes, das aus 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) und 4 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid (25 g Benzylchlorid, 4,8 g Magnesium und 50 ccm absol. Äther) erhalten wird, auf 140° (SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2165). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 82°. Löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Äther, Essigester, Eisessig, 50%iger Essigsäure und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Färbt sich mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ dunkelrot.

5. α-Amino-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, [Tri-p-tolyl-carbin]-amin, 4.4'.4''-Trimethyl-[(triphenylcarbin)-amin] $C_{22}H_{23}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Benzollösung des Tri-p-tolyl-chlormethans (Bd. V, S. 713) (MOTHWURF, *B.* **37**, 3158; TOUSLEY, GOMBERG, *Am. Soc.* **26**, 1521). — Prismen (aus Benzol-Petroläther). F: 97° (M.), 112° (T., G.). Leicht löslich in Benzol, Äther, CS_2, Chloroform, schwer in Petroläther; wird von Alkohol zersetzt; wird von starken Säuren, sowie von siedendem Wasser unter Bildung von Tri-p-tolyl-carbinol zersetzt, auch siedendes Essigsäureanhydrid wirkt spaltend; mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid entsteht Tri-p-tolyl-chlormethan (M.).

α-Anilino-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, Phenyl-[tri-p-tolyl-carbin]-amin $C_{28}H_{27}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Präparat von Mothwurf. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Tri-p-tolyl-chlormethan in Benzol mit einer äther. Anilinlösung (M., *B.* **37**, 3159). — Prismen (aus wenig Petroläther). F: 131°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Alkohol. — Wird von Acetanhydrid und Salzsäure gespalten.

Präparat von Tousley, Gomberg. *B.* Beim Versetzen der warmen Lösung von Tri-p-tolyl-chlormethan in Benzol mit Anilin (T., G., *Am. Soc.* **26**, 1521). — Krystalle (aus Aceton). F: 64°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Toluol, wenig in Aceton.

α-p-Toluidino-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, p-Tolyl-[tri-p-tolyl-carbin]-amin $C_{29}H_{29}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem α-Anilino-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan (TOUSLEY, GOMBERG, *Am. Soc.* **26**, 1522). — Krystalle (aus Petroläther). F: 151°.

α-Acetamino-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, Acetyl-[(tri-p-tolyl-carbin)-amin] $C_{24}H_{25}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eindunstenlassen von α-Amino-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan mit Essigsäureanhydrid (MOTHWURF, *B.* **37**, 3159). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 211°.

13. Monoamine $C_nH_{2n-23}N$.

1. Aminochrysen, Chrysylamin $C_{18}H_{13}N = C_{18}H_{11} \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Nitrochrysen (Bd. V, S. 719) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor bei Siedehitze (ABEGG, *B.* **23**, 793) oder in Eisessiglösung mit Sn und HCl (BAMBERGER, BURGDORF, *B.* **23**, 2445). — Krystallpulver (aus Nitrobenzol, Benzol oder Alkohol). F: 201° bis 203° (A., *B.* **23**, 793), 199° (BA., BU.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, CS_2 (BA., BU.), Eisessig und heißem Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin, sehr leicht in heißem Nitrobenzol (A., *B.* **23**, 793). Die Lösungen fluorescieren blauviolett (BA., BU.). Gibt, in Natronlauge suspendiert, mit einer Lösung von Phosgen in Toluol eine unlösliche, oberhalb 280° schmelzende Verbindung (A., *B.* **24**, 950). — $2C_{18}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (A., *B.* **23**, 793).

Monoacetylderivat $C_{20}H_{15}ON = C_{18}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Aminochrysen und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisessig (ABEGG, *B.* **24**, 951). — Nadeln (aus Eisessig). F: 285°. Wenig löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,25) Nitrochrysochinon (Bd. VII, S. 828).

Diacetylderivat $C_{22}H_{17}O_2N = C_{18}H_{11} \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Aminochrysen und überschüssigem Essigsäureanhydrid (A., *B.* **24**, 951). — Krystalle. F: 206—208°.

Benzoylderivat $C_{25}H_{17}ON = C_{18}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von in verd. Natronlauge verteiltem Aminochrysen mit Benzoylchlorid (A., *B.* **24**, 950). — Gelbbraune Krystalle (aus Cumol). F: 248°. Mäßig löslich in kaltem Benzol und Toluol.

Chrysylcarbamidsäureäthylester, Chrysylurethan $C_{21}H_{17}O_2N = C_{18}H_{11}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Aus Aminochrysen und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Natronlauge (A., B. **24**, 950). — Krystalle (aus Benzol). F: 214°. Mäßig löslich in kaltem Benzol.

Chrysylthioharnstoff $C_{19}H_{14}N_2S = C_{18}H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. B. Aus Chrysylsenföl, gelöst in wenig kaltem Toluol, durch Einleiten von Ammoniak (A., *B*. **24**, 956). — Krystalle. Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6. F: 238°. Fast unlöslich in Äther, CS_2 und Benzol.

N-Methyl-N'-chrysyl-thioharnstoff $C_{20}H_{16}N_2S = C_{18}H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. B. Aus Chrysylsenföl, gelöst in Benzol, und Methylamin (A., B. **24**, 957). — Krystalle. F: 231°.

N-Phenyl-N'-chrysyl-thioharnstoff $C_{25}H_{18}N_2S = C_{18}H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus Aminochrysen, gelöst in Benzol und Phenylsenföl (A., *B*. **24**, 957). Aus Chrysylsenföl, gelöst in Benzol, und Anilin (A.). — Krystalle. F: 186°.

Chrysylisothiocyanat, Chrysylsenföl $C_{19}H_{11}NS = C_{18}H_{11}\cdot N:CS$. B. Beim Kochen einer gesättigten Lösung von Aminochrysen in alkoh. Kali mit CS_2 (A., B. **24**, 955). — Nadeln (aus Eisessig). F: 176°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und CS_2, schwer löslich in Alkohol und Äther, kaum in Ligroin.

N-Acetyl-x-brom-chrysylamin $C_{20}H_{14}ONBr = C_{18}H_{10}Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Aus Acetyl-chrysylamin (S. 1346) und Bromwasser (A., B. **24**, 952). — Backt bei 180° zusammen und zersetzt sich oberhalb 215°.

x.x-Dinitro-chrysylamin $C_{18}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{18}H_9\cdot NH_2$. B. Aus seinem Acetylderivat und konz. Salzsäure bei 120° (A., *B*. **24**, 952). — $C_{18}H_{11}O_4N_3 + HCl$. Amorph.

Acetylderivat $C_{20}H_{13}O_5N_3 = (O_2N)_2C_{18}H_9\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Aus Acetyl-chrysylamin und eiskalter rauchender Salpetersäure (A., B. **24**, 952). — Amorph. Schmilzt unter Zersetzung bei 160°.

2. 9-Amino-9-phenyl fluoren, [Phenyl-diphenylen-carbin]-amin $C_{19}H_{15}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(C_6H_5)\cdot NH_2$.

9-Anilino-9-phenyl-fluoren $C_{25}H_{19}N = C_{19}H_{13}\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Bei kurzem Kochen von 9-Chlor-9-phenyl-fluoren (Bd. V, S. 721) in Benzollösung mit mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin (KLIEGL, B. **38**, 292). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. — Hydrochlorid. *B*. Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung der Base. Durch Wasser wird wieder Salzsäure abgespalten.

14. Monoamin $C_nH_{2n-25}N$.

[α.α-Dinaphthylcarbin]-amin $C_{21}H_{17}N = (C_{10}H_7)_2CH\cdot NH_2$.

N-Phenyl-N'-[α.α-dinaphthylcarbin]-thioharnstoff $C_{28}H_{22}N_2S = (C_{10}H_7)_2CH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus [α.α-Naphthylcarbin]-senföl und Anilin (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **24**, 753). — Nadeln (aus Äthylbenzoat). F: 225—226°. Schwer löslich in Toluol und Amylacetat.

N-Methyl-N-phenyl-N'-[α.α-dinaphthylcarbin]-thioharnstoff $C_{29}H_{24}N_2S = (C_{10}H_7)_2CH\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B*. Aus [α.α-Dinaphthylcarbin]-senföl und Methylanilin (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 753). — Nadeln (aus Toluol). F: 210—211°.

N-β-Naphthyl-N'-[α.α-dinaphthylcarbin]-thioharnstoff $C_{32}H_{24}N_2S = (C_{10}H_7)_2CH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. B. Aus [α.α-Dinaphthylcarbin]-senföl und β-Naphthylamin in Alkohol (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 753). — Krystalle (aus Amylacetat). F: 218—219°.

[α.α-Dinaphthylcarbin]-isothiocyanat, [α.α-Dinaphthylcarbin]-senföl $C_{22}H_{15}NS = (C_{10}H_7)_2CH\cdot N:CS$. *B*. Beim 3-tägigen Kochen von Di-α-naphthyl-brommethan (Bd. V, S. 729) mit Kaliumrhodanid in Benzol (WH., J., *Am. Soc.* **24**, 752). — Prismen (aus Alkohol). F: 124—125°.

15. Monoamin $C_nH_{2n-29}N$.

4-Amino-tetraphenylmethan, ω.ω.ω-Triphenyl-p-toluidin $C_{25}H_{21}N = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713), salzsaurem Anilin und Eisessig unter Rückfluß (ULLMANN, MÜNZHUBER, *B.* 36, 407). — Blättchen (aus siedendem Toluol). F: 256° (korr.). Löslich in heißem Benzol, Chloroform, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol ohne Färbung und Fluorescenz; unlöslich in konz. Schwefelsäure. — $C_{25}H_{21}N + HCl$. Blättchen (aus HCl-haltigem Alkohol). F: 271°. Unlöslich in Wasser. Wird beim Erhitzen mit Wasser dissoziiert. Läßt sich nur in essigsaurer Lösung mit Amylnitrit diazotieren.

16. Monoamine $C_nH_{2n-31}N$.

1. **9-Phenyl-9-[4-amino-phenyl]-fluoren, Phenyl-[4-amino-phenyl]-diphenylen-methan** $C_{25}H_{19}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Aus Phenyl-diphenylen-carbinol (Bd. VI, S. 725), salzsaurem Anilin und Eisessig in der Siedehitze (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, B. 37, 75). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in siedendem Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser. — **Hydrochlorid.** F: 220—230° (Zers.).

9-Phenyl-9-[4-dimethylamino-phenyl]-fluoren $C_{27}H_{23}N = C_{25}H_{17} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-diphenylen-carbinol mit Dimethylanilin, Eisessig und rauchender Salzsäure (U., v. W., B. 37, 76). — Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 141,5°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

9-Phenyl-9-[4-acetamino-phenyl]-fluoren $C_{27}H_{21}ON = C_{25}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim kurzen Kochen von 9-Phenyl-9-[4-amino-phenyl]-fluoren mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (U., v. W., B. 37, 75). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 213,5° (in reinem, krystallbenzolfreiem Zustand). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, schwerer in Benzol, sehr wenig in Ligroin.

2. **9-Phenyl-9-[4-amino-3-methyl-phenyl]-fluoren, Phenyl-[4-amino-3-methyl-phenyl]-diphenylen-methan** $C_{26}H_{21}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$.

9-Phenyl-9-[4-methylamino-3-methyl-phenyl]-fluoren $C_{27}H_{23}N = C_{26}H_{19} \cdot NH \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Phenyl-diphenylen-carbinol, Monomethyl-o-toluidin, Eisessig und rauchender Salzsäure (U., v. W., *B.* 37, 77). — Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 190,5°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol. — $C_{27}H_{23}N + HCl$. Schmilzt bei 140° bis 146°; zersetzt sich bei 160°. Unlöslich in Wasser.

17. Monoamine $C_nH_{2n-33}N$.

1. **9-Phenyl-10-[4-amino-phenyl]-anthracen** $C_{26}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel[1]).

NH₂

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von PÉRARD (*A. ch.* [9] 7 [1917], 376).

9-Phenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen $C_{28}H_{23}N = C_{26}H_{17} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln einer kalten benzolischen Lösung von 4'-Dimethylamino-2-[α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1869) mit einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure (PÉRARD, *C. r.* **143**, 238). — Grüne Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 298°. Löslich in Benzol, Eisessig und CS_2, weniger in Alkohol, leicht löslich in Pyridin, unlöslich in Äther und Petroläther.

$N(CH_3)_2$ — C — OH; $C_6H_5 \cdot (HO)HC$

2. [4-Amino-phenyl]-di-α-naphthyl-methan $C_{27}H_{21}N = (C_{10}H_7)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

[4-Dimethylamino-phenyl]-di-α-naphthyl-methan $C_{29}H_{25}N = (C_{10}H_7)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) und 4 Mol.-Gew. α-Naphthylmagnesiumbromid (2,3 g Magnesium, 20 g α-Brom-naphthalin, 50 g Äther) auf 140° (SACHS, MICHAELIS, B. **39**, 2166). — Nadeln (aus CS_2). F: 223°. Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther, Essigsäure und Wasser, löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform und CS_2.

18. Monoamine $C_nH_{2n-37}N$.

Amine $C_{29}H_{21}N$.

1. ***9-Phenyl-9-[4-amino-phenyl]-1.2-benzo-fluoren, ms-Phenyl-ms-[4-amino-phenyl]-chrysofluoren*** $C_{29}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt ms-Phenyl-chrysofluorenol (Bd. VI, S. 730), salzsaures Anilin und Eisessig zum Sieden (ULLMANN, MURAWIEWA-WINOGRADOWA, *B.* **38**, 2218). — Kryställchen. F: 215°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, Alkohol, leicht in Äther und Eisessig. — $C_{29}H_{21}N + HCl$. Nadeln. F: 260°.

$C_6H_4 \cdot NH_2$; $C(C_6H_5)$

2. ***9-[4-Amino-phenyl]-9-α-naphthyl-fluoren [4-Amino-phenyl]-α-naphthyl-diphenylen-methan*** $C_{29}H_{21}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(C_{10}H_7) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen einer Lösung von 1 g α-Naphthyl-diphenylen-carbinol (Bd. VI, S. 731) in 10 ccm Eisessig mit 1,4 g salzsaurem Anilin (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, B. **38**, 4109). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in siedendem Ligroin. — $C_{29}H_{21}N + HCl$. Krystallpulver. Schmilzt unscharf zwischen 225° und 230° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Benzol und Wasser.

19. Monoamin $C_nH_{2n-45}N$.

4'-Amino-4-benzhydryl-tetraphenylmethan $C_{38}H_{31}N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Benzhydryl-[triphenylchlormethan] (Bd. V, S. 756) in Eisessig mit salzsaurem Anilin (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 41, 2426; Ж. **40**, 1373; *C.* **1909** I, 535). — Krystallpulver (aus Essigester durch Petroläther). F: 195—198° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigester. — Das saure Sulfat gibt mit Amylnitrit in einer Lösung von Eisessig und H_2SO_4 eine Diazoverbindung, die sich bei 120° zersetzt, mit Dimethylanilin und mit β-Naphthol rote Farbstoffe liefert und beim Kochen mit Alkohol in 4-Benzhydryl-tetraphenylmethan (Bd. V, S. 761) übergeführt wird. — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser. — $C_{38}H_{31}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Eisessig und wenig Schwefelsäure). F: 194—196° (Zers.).

20. Monoamin $C_nH_{2n-47}N$.

9.9.10-Triphenyl-10-[4-amino-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 9.9.10-Triphenyl-10-[4-amino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{38}H_{29}N = C_6H_4 \langle {C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot NH_2) \atop C(C_6H_5)_2} \rangle C_6H_4$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 738) und salzsaurem Anilin in siedender Eisessiglösung (HALLER, GUYOT, *C. r.* **140**, 286; *Bl.* [3] **33**, 379). — Krystalle. F: 320°. — Läßt sich diazotieren.

9.9.10-Triphenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{40}H_{33}N = C_{38}H_{27} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und Dimethylanilin in siedender Eisessiglösung (H., G., *C. r.* **140**, 286; *Bl.* [3] **33**, 378). — Krystalle. F: 285°. Löslich in Salzsäure. — $2C_{40}H_{33}N + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelbe Nadeln.

9.9.10-Triphenyl-10-[4-diäthylamino-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{42}H_{37}N = C_{38}H_{27} \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und Diäthylanilin in siedender Eisessiglösung (H., G., *C. r.* **140**, 286; *Bl.* [3] **33**, 378). — Nadeln. F: 216°.

Register für den zwölften Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

J.

K.

P.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 708 Zeile 12 v. u. statt: „Verpufft bei schnellem Erhitzen" lies: „Verpufft bei schnellem Erhitzen nicht; bei der Destillation des Rohproduktes im Vakuum treten manchmal heftige Explosionen ein".

„ 892 „ 8 v. o. statt: „CUBEDDU" lies: „MAMELI".

„ 914 „ 27 v. u. statt: „CUBEDDU" lies: „MAMELI".

Zu Band II.

Seite 58 Zeile 25 und 38 v. o. streiche: „Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1338)."

„ 58 „ 7 v. u. nach „Luminescenz (P.)." schalte ein: „Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1338)."

„ 70 „ 11 v. u. streiche: „Triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 540)."

„ 71 „ 22 v. u. streiche: „Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 540)."

„ 73 „ 3 v. o. hinter „(W.; DUFET, *C.* **1890** II, 542)." schalte ein: „Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 540)."

„ 182 „ 4 v. u. statt: „hydrazin" lies: „hydrazidin".

„ 195 „ 10—9 v. u. streiche: „Geschwindigkeit... *G.* **31** II, 321."

„ 203 „ 21—24 v. o. (und Band VII Seite 953 Zeile 15—11 v. u.). Der Passus: „Mit o-Toluidin .... *B.* **18**, 190)." ist zu ersetzen durch: „Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure mit 4 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade erhält man Phenylimesatin $C_6H_4{<}\begin{array}{c}C(:N\cdot C_6H_5)\\NH\end{array}{>}CO$ (Syst. No. 3206) und Bis-[4-amino-phenyl]-essigsäure (Syst. No. 1907) (OSTROMYSSLENSKI, *B.* **40**, 4978; **41**, 3019, 3022; vgl. dazu HELLER, *B.* **41**, 4265; *A.* **375** [1910], 282). Mit o-Toluidin liefert Dichloressigsäure Bis-[4-amino-3-methyl-phenyl]-essigsäure (HELLER, *A.* **375** [1910], 262, 272) und 7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(3) $CH_3\cdot C_6H_3{<}\begin{array}{c}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\NH\end{array}{>}CO$ (OSTROMYSSLENSKI, *B.* **40**, 4974), mit p-Toluidin 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) (P. J. MEYER, *B.* **16**, 926, 2261; DUISBERG, *B.* **18**, 190; OSTROMYSSLENSKI, *B.* **40**, 4977)."

„ 213 „ 21 v. u. statt: „182" lies: „1829".

„ 227 „ 2 v. u. statt: „*B.* **37**, 1785" lies: „*B.* **37**, 1778 Anm. 2".

„ 471 Textzeile 19 v. u. statt: „***Octadecen-(10)-säure-(1)***" lies: „***Octadecen-(8)-säure-(18)***".

„ 520 Zeile 15 v. o. statt: „$6H_2O$" lies: „$2H_2O$".

„ 520 „ 15 v. o. statt: „122;" lies: „122). — $Th(C_2O_4)_2 + 6H_2O$ (".

„ 557 „ 29 v. u. statt: „Eisessig" lies: „heißem Essigsäureanhydrid".

„ 673 „ 25 v. o. statt: „**Mononitril**" lies: „**Amidnitril**".

„ 673 „ 25 v. o. statt: „$C_7H_{12}ON$" lies: „$C_7H_{12}ON_2$".

„ 719 „ 29 v. u. statt: „4—5°" lies: „—4,5°".

„ 734 „ 9 v. u. statt: „***2-Methylsäure-octadecan***" lies: „***2-Methylsäure-octadecansäure-(1)***".

„ 737 „ 19 v. u. statt: „Cordylis" lies: „Corydalis".

Seite 740 Zeile 2 v. o. streiche: „saurem".
„ 757 „ 2 v. o. statt: „Syst. No. **3237**" lies: „Syst. No. 2490".
„ 910 Spalte 2 Zeile 14 v. u. statt: „(Methylsäure)-octadecan" lies: „—octadecansäure".

Zu Band III.

Seite 69 Zeile 27 v. u. statt: „$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$" lies: „dem Monoäthylester der ω-Carboxy-hydantoinsäure".
„ 159 „ 32 v. o. statt: „*Chr. Kr.* **3**, 11" lies: „*Ch. Kr.* **2**, 11".
„ 442 „ 18—17 v. u. Die hier erwähnte α-Oxy-glutarsäure von JOCHEM (*H.* **31**, 126) war nicht die inaktive Säure, sondern wie von E. FISCHER (*B.* **45** [1912], 2451) gezeigt worden ist, die rechtsdrehende α-Oxy-glutarsäure.
„ 477 „ 3 v. o. statt: „-bis-diacetamid" lies: „-bis-acetamid".
„ 540 „ 3 v. o. streiche: „Wasser und".
„ 644 „ 28—30 v. o. statt: „Erhitzt man 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin ... KNORR, *A.* **236**, 75)." lies: „Erhitzt man 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester auf 170°, so entsteht N.N'-Bis-acetoacetyl-p-phenylendiamin $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1773) (KNORR, *B.* **17**, 545; vgl. KNORR, *A.* **236**, 75; *B.* **19**, 3303)."
„ 671 „ 10 v. o. statt: „970" lies: „978".
„ 716 „ 33 v. o. statt: „$[\alpha]_D$: 48,93°" lies: „$[\alpha]_D$: + 8,93°".
„ 728 „ 5 v. u. statt: „559" lies: „553".
„ 855 „ 11—10 v. u. Die Schlußworte: „und β-Imino-α.α.α'-trimethyl-α'-cyanglutarsäure-diäthylester" sind zu streichen.
„ 893 Spalte 2 Zeile 11 v. o. statt: „194" lies: „193".

Zu Band IV.

Seite 115 Zeile 25 v. o. vor: „vgl. DEONER" füge ein: „THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 285;".
„ 217 „ 1—3 v. o. Der Passus: „Verbindet sich ... (..., *A. Spl.* **1**, 47);" soll lauten: „Verbindet sich in Äther mit Triäthylphosphin zu der Verbindung $(C_2H_5)_3P—C:N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (Syst. No. 402) [P und C über S verbrückt] (A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **9**, 492; *A. Spl.* **1**, 47; HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1511);".
„ 293 „ 23, 22 u. 21 v. u. statt: „(ST.)" lies: „(T.)".
„ 294 „ 22 v. o. statt: „F: 203°" lies: „F: 150°".
„ 391 „ 12 v. u. statt: „H_2O" lies: „$2H_2O$".
„ 403 „ 29 v. o. statt: „β-Jod-propionsäure" lies: „β-Jod-propionsäure-methylester".
„ 561 „ 29—34 v. o. Die hier behandelte Verbindung ist kein Derivat der 2-Methylbutansäure-(4), sondern der Pentansäure; sie ist daher zu formulieren: „**2 - Hydrazino - pentansäure - (1)**, α-Hydrazino-butan-α-carbonsäure, α-Hydrazino-n-valeriansäure $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH_2$."
„ 579 „ 13 v. o. nach „Essigsäure" füge zu: „und fällt das Filtrat mit Bromwasser".
„ 579 „ 33—34 v. o. statt: „mit Zinkstaub und verd. Essigsäure" lies: „durch Behandlung mit Zinkstaub und verd. Essigsäure und nachfolgende Oxydation mit Bromwasser".

Zu Band V.

Seite 248 Zeile 14 v. o. statt: „o-Brom-anilin" lies: „o-Nitranilin".
„ 318 „ 12 v. u. statt: „*A.* **155**, 24" lies: „*A.* **155**, 16".
„ 379 „ 24 v. u. statt: „-2 oder 5-nitro-" lies: „-2-nitro-".
„ 379 „ 22 v. u. nach: „*A.* **147**, 28" schalte ein: „AUWERS, TRAUN, *B.* **32**, 3313".
„ 707 „ 30 v. o. statt: „α-Amino-tritan" lies: „2-Amino-tritan".

Zu Band VI.

Seite 67 Zeile 14 v. u. statt: „Kaliumdisulfit" lies: „Kaliumdisulfat".

„ 338 „ 6—13 v. o. Der hier befindliche Artikel **Bis-[2-nitro-phenyl]-sulfon** ist zu streichen und durch folgende zwei Artikel zu ersetzen:

„**Bis-[2-nitro-phenyl]-sulfon, 2.2'-Dinitro-diphenylsulfon, 2.2'-Dinitro-sulfobenzid** $C_{12}H_8O_6N_2S = (O_2N\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Aus 2.2'-Dinitro-diphenylsulfid und Salpetersäure (D: 1,5) bei 180° (LOBRY DE BRUYN, BLANKSMA, *R.* **20**, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (L. DE BR., BL.), 189° (GRANDMOUGIN, *C. r.* **174** [1922], 394)."

„**Bis-[3-nitro-phenyl]-sulfon, 3.3'-Dinitro-diphenylsulfon, 3.3'-Dinitro-sulfobenzid** $C_{12}H_8O_6N_2S = (O_2N\cdot C_6H_4)_2SO_2$. Zur Konstitution vgl. TASSINARI, *G.* **23** I, 194; MARTINET, HAEHL, *C. r.* **173** [1921], 777; GRANDMOUGIN, *C. r.* **174** [1922], 168. — *B.* Aus Diphenylsulfon durch Nitrieren (GERICKE, *A.* **100**, 211; SCHMID, NOELTING, *B.* **9**, 79). Aus Nitrobenzol und Schwefeltrioxyd (SCH., N.). — Weiße Tafeln (GE.). F: 201° (GRA.), 197° (SCH., N.), 164° (GE.). Schwer löslich in Alkohol, Äther (GE.), leicht in heißem Eisessig (SCH., N.)."

Seite 443 zwischen Zeile 18 und 17 v. u. schalte ein:

„**[4-Jod-phenylsulfon]-acetamidoxim-benzyläther** $C_{15}H_{15}O_3N_2IS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (T., L., *J. pr.* [2] **78**, 9)."

„ 560 Zeile 13 v. u. statt: „Trimethyl-äthyl-[2-methoxy-phenyl]-" lies: „Trimethyl-[β-(2-methoxy-phenyl)-äthyl]-".

„ 603 Textzeile 5 v. o. statt: „555, 559" lies „545, 550".

„ 794 Zeile 18—24 v. o. In dem hier befindlichen Artikel **Bis-[2-oxy-phenyl]-sulfon** sind die Angaben von HEFELMANN zu streichen, da sie zu Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfon gehören.

„ 834 zwischen Zeile 7 u. 8 v. o. sind folgende zwei Artikel einzuschalten:

„**Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfid, 3.3'-Dioxy-diphenylsulfid** $C_{12}H_{10}O_2S = (HO\cdot C_6H_4)_2S$. *B.* Aus Bis-[6-brom-3-oxy-phenyl]-sulfid durch Zinkstaub und Kalilauge (TASSINARI, *G.* **17**, 92; **23** I, 194; vgl. auch MARTINET, HAEHL, *C. r.* **173** [1921], 777; GRANDMOUGIN, *C. r.* **174** [1922], 168). — Blättchen. F: 128—129° bezw. 130° (T.). Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt (T.)."

„**Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfon, 3.3'-Dioxy-diphenylsulfon, 3.3'-Dioxy-sulfobenzid** $C_{12}H_{10}O_4S = (HO\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Man acetyliert Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfid, oxydiert das Acetylderivat und verseift das Produkt mit alkoh. Kalilauge (T., *G.* **19**, 345; **23** I, 194). Durch Verkochen der Diazoverbindung aus Bis-[3-amino-phenyl]-sulfon (HEFELMANN, *C.* **1885**, 886; *J.* **1885**, 1591; T., *G.* **23** I, 195). — Krystalle. F: 186° bis 187° (T., *G.* **19**, 345), 190—191° (T., *G.* **23** I, 195), 179° (H.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Essigsäure (T., *G.* **19**, 345)."

„ 834 zwischen Zeile 26 u. 27 v. o. ist einzuschalten:

„**Bis-[6-brom-3-oxy-phenyl]-sulfid, 6.6'-Dibrom-3.3'-dioxy-diphenylsulfid** $C_{12}H_8O_2Br_2S = (HO\cdot C_6H_3Br)_2S$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von p-Brom-phenol und SCl_2 in CS_2 (TASSINARI, *G.* **17**, 91; **23** I, 194). — F: 175—176°. — Läßt sich durch Behandlung mit Zinkstaub und Kalilauge in Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfid überführen."

„ 871 Zeile 6—17 v. o. Die hier aufgeführten Verbindungen sind als **Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfid, Bis-[3-oxy-phenyl]-sulfon** und **Bis-[6-brom-3-oxy-phenyl]-sulfid** zu formulieren. Vgl. dazu TASSINARI, *G.* **23** I, 194.

Zu Band VII.

Seite 46 Zeile 24 v. u. statt: „$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!CH\ CH_3$" lies:
„$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$".

„ 207 „ 26 v. u. statt: „$C_{38}H_{32}O_9 = C_{26}H_{14}O_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$" lies: „$C_{38}H_{32}O_{12} = C_{26}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$".
„ 620 „ 9 v. u. statt: „$2C_6H_6N_2 + HBr$" lies: „$C_6H_6N_2 + HBr$".
„ 638 „ 10 v. u. streiche: „25 g Chloranil mit einer wäßr. Lösung von".
„ 659 „ 11 v. o. statt: „(P.)" lies: „(G., Sch.; Su.)".
„ 666 „ 14 v. u. Hinter „Erwärmen" schalte ein: „von Thymochinon-chlorimid-(1) (S. 663) oder".
„ 885 „ 19 v. u. statt: „1969" lies: „1909".
„ 953 „ 15—11 v. u. siehe oben die Berichtigung zu Band II Seite 203 Zeile 21—24 von oben.

Zu Band VIII.

Seite 184 Zeile 3 v. u. statt: „$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$" lies: „$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot OH$".

Zu Band IX.

Seite 104 Zeile 17—21 v. o. Der Passus: „Beim Erhitzen ... (Freundler, *Bl.* [3] **31**, 631)." ist durch folgenden zu ersetzen: „Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Phenylsenföl im offenen oder geschlossenen Gefäß wird (neben CS_2) Monobenzoylanilin erhalten (Krafft, Karstens, *B.* **25**, 458; Freundler, *Bl.* [3] **31**, 631; vgl. Losanitsch, *B.* **6**, 176; Higgin, *Soc.* **41**, 133)."
„ 543 „ 10 v. u. statt: „Caliumsalz" lies: „Calciumsalz".
„ 765 „ 15 v. o. statt: „*A.* **340**, 148" lies: „*A.* **340**, 48".
„ 1053 Spalte 1 Zeile 16 v. o. statt: „Phloronsäure" lies: „Phoronsäure".

Zu Band X.

Seite 155 Zeile 25 v. o. statt: „Syst. No. 4874" lies: „Syst. No. 4665".
„ 550 „ 23—10 v. u. Die hier behandelte ***β-Resodicarbonsäure*** ist nicht 3.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), welche Auffassung noch von Hemmelmayr, Meyer, *M.* **46** [1925], 145, gestützt worden ist, sondern, wie Brunner, *M.* **50** [1928], 216, festgestellt hat, ***2.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4).***
„ 804 „ 16 v. u. statt: „*A.* **10**, 461" lies: „*G.* **10**, 461".
„ 903 Textzeile 19 v. u. statt: „cyclopenten-" lies: „cyclohepten-".

Zu Band XI.

Seite 331 Zeile 22 v. u. statt: „84233; *Frdl.* **3**, ... 1014)." lies: „84849; *Frdl.* **3**, ... 1016)."
„ 332 „ 28—29 v. o. statt: „D.R.P. 84849; *Frdl.* **3**, 1016." lies: „D.R.P. 84233; *Frdl.* **3**, 1014".

Zu Band XII.

Seite 80 Zeile 5 v. u. statt: „410" lies: „10".
„ 146 „ 19 v. o. statt: „1889" lies: „1689".
„ 182 „ 3 v. o. statt: „4.4'-Bis-diphenylamino-triphenylamin" lies: „4.4'-Bis-diphenylamino-triphenylmethan".
„ 340 „ 9 v. o. statt: „494" lies: „481".
„ 392 „ 14 v. o. statt: „-thioharnstoff" lies: „-senföl".
„ 408 „ 4 v. u. statt: „isothiobiuret" lies: „isodithiobiuret".
„ 433 „ 1 v. o. statt: „-benzyl-" lies: „-benzoyl-".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.